علم الكيمياء

الجزء الأول

دكتور

محمد إسماعيل علي الدرملي




العلم والإيمان للنشر والتوزيع

علم الكيمياء

الجزء الأول

الدكتور

محمد إسماعيل علي الدرملي

دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دار الجديد للنشر والتوزيع

540

ا. م

محمد اسماعيل علي الدرملي ، .

علم الكيمياء ج1 / محمد اسماعيل علي الدرملي .- ط1.- دسوق: دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع، دار الجديد للنشر والتوزيع .

336   ص ؛ 17.5 × 24.5سم .

تدمك : 978 – 977 – 308 – 620 - 6

1.   الكيمياء.

أ -   العنوان .

رقم الإيداع : 28012.

الناشر : دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دسوق - شارع الشركات- ميدان المحطة – بجوار البنك الأهلي المركز

elelm_aleman@yahoo.com & elelm_aleman2016@hotmail.com E-

:mail

الناشر : دار الجديد للنشر والتوزيع

تجزءة عزوز عبد الله رقم 71 زرالدة الجزائر

E-mail: dar_eldjadid@hotmail.com

2018

الفهـــرس

مقدمـــة:

علم الكيمياء هو العلم الذي يبحث في دراسة المواد من حيث تركيبها وخواصها وتفاعلاتها مع بعضها لإنتاج مواد جديدة.

منذ القدم والإنسان يحاول فهم التغيرات التي تطرأ على ما يحيط به ولكن ذلك الفهم كان يشوبه النقص والغموض فبدت الكيمياء القديمة وكأنها ضرب من ضروب السحر والشعوذة لأكثر من ألفي عام حتى اتضح أن الظواهر الكيماوية تخضع لقوانين معينة مثل قانون بقاء المادة و قانون بقاء الطاقة. تلك القوانين حولت علم الكيمياء من علم وصفي إلى علم قياسي يعتمد على القياس الدقيق وبذلك تحول علم الكيمياء إلى صف العلوم وفتح الطريق أمام التقدم الحقيقي.

في عصرنا الحاضر أصبح علم الكيمياء من أهم العلوم التي تعتمد عليها العلوم الأخرى فعلى سبيل المثال علم الطب يعتمد اعتماداً كبيراً على الدواء الذي يتكون من المواد الكيميائية. كما أن معظم الصناعات الحديثة تعتمد على علم الكيمياء والمواد الكيميائية وما من شك في أهمية الكيمياء في حياتنا فكل إنتاج لمواد كيميائية جديدة قد يجعل الحياة أكثر أمنا وأكثر يسرا.

ولا يخفي على أحد الصراع العنيف المستمر على مصادر الطاقة والتنافس الشديد بين الدول العظمى لإنتاج مصادر جديدة للطاقة القوية والنظيفة والآمنة.

الفصل الأول

ماهية علم الكيمياء

الكيمياء هي علم الكيماويات أي المواد الكيميائية وهذا يعني أنها علم كل شيء حولنا كالأرض والجبال والهواء والماء والنبات والمنازل والسيارات والغذاء والوقود والملابس حتى أجسامنا لو تأملناها قليلا لوجدناها تتكون من مواد كيميائية.

حاول أن تنظر إلى نفسك لتكتشف عدد المواد الكيميائية في شعرك وجلدك في دمك ولحمك في كل خلية من خلايا جسمك في غذائك في ملابسك في مقعدك في ورق كتابك في ألوان طلاء منزلك أنظر إلى أقلامك وملعقتك إلى الذهب والنحاس والحديد إلى المصابيح إلى مواد التنظيف.

ويبرز دور وأهمية الكيمياء في حياتنا مع ازدياد كمية المنتجات الكيميائية وتنوعها. فقد أصبح الإنسان في حاجة إلى تعلم أساس اختيار سلعة ما عن أخرى فبعض أنواع الطلاء آمنه بينما الأخرى مسرطنة ، من هنا أدرك الإنسان أن معرفته بالمواد الكيميائية ستساعده في التعامل بأمان وفاعلية مع مستلزمات يومه وحياته.

دور العرب والمسلمين في نشأة وتطور الكيمياء:

يرى البعض أن أصل كلمة كيمياء عربي قد اشتق من كمي أو يكمي بمعنى يخفي ويشير ذلك لما لف علم الكيمياء من غموض وسرية على مدى قرون طويلة.

وقد سمى المسلمون علم الكيمياء قديما بمسميات متعددة مثل علم الصنعة وعلم التدبير وعلم الحجر أو علم الميزان. لقد تأثر علم الكيمياء عند المسلمين بعلوم اليونان و السريان التي اعتمدت على الفرضيات ولجأت إلى الرؤيا الوجدانية في تعليل الظواهر والخوارق في التفسير وارتبط بالسحر وكان الهدف من ذلك العلم قديما تحقيق غايتين الأولى تحويل المعادن الخسيسة كما كانت تسمى كالحديد والنحاس والرصاص والقصدير إلى معادن نفيسة كالذهب والفضة وذلك من خلال التوصل إلى حجر الفلاسفة وأما الغاية الثانية فقد كانت تحضير إكسير الحياة الذي يحقق الخلود و يقضي على الآلام.

لذلك ارتبط علم الكيمياء قديما بالسحر حتى أن علماء أوروبا في العصور الوسطى كانوا يؤكدون على أن علم الكيمياء جزء من علم السحر.

أما العرب المسلمون فإن أول صلاتهم بالكيمياء كان عن طريق خالد بن يزيد بن معاوية (حكيم آل مروان) وقد وصف بأنه أعلم قريش بفنون العلم. كما نقل أن جعفر الصادق (ت 148 هـ /765م) كان على دراية بهذا العلم بل قيل أن جابر بن حيان (ت200 هـ /815م) مؤسس علم الكيمياء التجريبي تعلم الكيمياء على يديه.

جابر بن حيان هو أول من استخلص معلوماته الكيميائية من خلال التجارب والاستقراء والاستنتاج العلمي، فقد قام بإجراء الكثير من العمليات المخبرية مثل التبخر والتكليس والتقطير والتبلر والتصعيد والترشيح والصهر والتكثيف والإذابة وكذلك استخدم الكثير من الوسائل العلمية في أعماله لتحضير عدد كبير من المواد الكيميائية مثل ماء الذهب وحامض النيتريك وملح النشادر والنشادر. ومن أهم اكتشافاته نترات الفضة والصودا وكربونات البوتاسيوم والزرنيخ وحامض الكبريتيك.

كما أنه أول من حضر حمض الكبريت بواسطة التقطير من الشب وهو أول من اكتشف الصودا الكاوية وهو أول من استخرج نترات الفضة وقد سماها حجر جهنم .

في الكوفة ظهرت أكبر المختبرات الكيميائية في حينه حيث كانت تحضر الأحماض وتصنع الأجهزة المخبرية وتجرب النظريات وتجرى عمليات كيميائية مثل التقطير و التبخير و الصهر.

ومن أشهر مؤلفات جابر بن حيان في علم الكيمياء كتاب "السموم ودفع مضارها" وكتاب "الخواص" كما أن له الكثير من الرسائل في الكيمياء وقد ترجمت معظم كتبه إلى اللاتينية في القرن الثاني عشر الميلادي مما ساعد على تكوين قاعدة علمية قامت عليها نهضة الكيمياء الحديثة.

ثم جاء يعقوب بن اسحق الكندي (ت260 هـ /873م) الذي عارض بشدة مزاعم تحويل المعادن الخسيسة إلى نفيسة، و ألف عدة رسائل في الكيمياء وفي أنواع العطور وحضر أنواعا من الحديد الفولاذ بأسلوب المزج والصهر وغير ذلك مما يستخدم في صناعة السيوف.

ويليه أبو بكر محمد بن زكريا الرازي (ت311هـ/923م) الذي كانت له إسهامات بارزة في علم الكيمياء وابتعد عن الغموض والإيهام وصنف ما يزيد على 220 مصنفا في الكيمياء والطب ومن أشهر مؤلفاته الكيميائية "سر الأسرار" وهو من أوائل من طبقوا معلوماتهم الكيميائية في ميدان الطب والمعالجة ، وكان أول من أدخل الزئبق في المراهم.

ظهر المجريطى (ت950 هـ/1007) الذي تأثر بالعالم الجليل ابن حيان وطور علم الكيمياء وصنف فيه كتاب "رتبة الحكماء" الذي يعتبر من أهم مصادر الكيمياء حتى نهاية القرن السادس عشر و له أيضا كتاب "غاية الحكيم في الكيمياء".

ومما يدل على أثر المسلمين في هذا العلم وجود الكثير من المصطلحات العلمية والتي هي من أصل عربي ما زالت تستعمل حتى الآن

كما هو موضح في الجدول التالي (1-1)

Alkali	القلويات	Chemistry	الكيمياء	El exir	الإكسير
Kalium	القلي	Borax	البورق	Alembic	الإنبيق
Alcohol	الكحول	Soda	الصودا	Amalgam	المملغم
Safron	الزعفران	Camphor	الكافور	Anilin	النيلة
Talc	الطلق	Alchemy	السيمياء	Natron	النطرون

جدول(1-1)

ومن أهم الاختراعات العربية في علم الكيمياء التي كانت ذات فائدة كبيرة في الصناعة ملح البارود وصناعة الورق من القطن والكتان وتعد صناعة الورق من أهم الاختراعات الحضارية في تاريخ البشرية.

يعتبر أبو موسى جعفر الكوفي وابن سينا من مشاهير علم الكيمياء وقد برع ابن سينا في علم تحضير العقاقير الطبية ومن هنا نرى دور العرب والمسلمين على تأسيس وتطوير علم الكيمياء.

إجراءات الأمان الواجب إتباعها في مختبر الكيمياء:

علم الكيمياء علم مختبري له وجهان وجه مفيد يقدم لنا الكثير من المواد الضرورية للصناعة والعلاج ووجه آخر خطير جدا يتمثل في كيفية الحصول على المواد الكيميائية وكيفية التعامل معها في أماكن خاصة تسمى مختبرات الكيمياء ولدخول المختبرات الكيميائية والعمل بها دون التعرض لمخاطرها لما تحويه من مواد حارقة أو أخرى سامة يجب إتباع بعض التعليمات الهامة والأساسية حرصاً على السلامة ومن هذه التعليمات:

التأكد من صلاحية وسائل إطفاء الحريق و بأنها تعمل جيداً.

عدم تناول المأكولات و المشروبات داخل المختبرات.

التأكد من خلو الممرات بين موائد العمل من الكراسي والحقائب لتجنب التعثر بها أثناء العمل أو في أوقات الخطر عند الخروج من المختبر.

التأكد من صلاحية أبواب المختبرات و أبواب الطوارئ.

يجب غلق الأدراج و الدواليب بعد الاستعمال مباشرة.

قبل البدء بإجراء التجارب يجب ارتداء معطف أبيض خاص بالمختبر لحماية الملابس وجمع الشعر خلف الرأس لتجنب ملامسة النار أو المواد الكيميائية.

لحماية العينين يجب ارتداء النظارات الخاصة لحماية العين من المواد المتطايرة في التجارب الخطيرة.

عند التعامل مع المواد السامة أو الملونة أو المسببة للحساسية يجب استعمال القفازات البلاستيكية الخاصة بالمختبر.

عدم لمس أو شم أو تذوق أي من المواد الموجودة في المختبر.

10- الحرص على قراءة الملصقات الموجودة على عبوات المواد الكيميائية التي توضح خطورة تلك المواد فبعض المواد حارقه وأخري مسرطنة وبعضها سريع الاشتعال أو بالغ السمية.

لذا فإنه يجب على الطلاب التعامل مع المواد الكيميائية بحرص شديد وطبقاً لقواعد السلامة والأمان والشكل (1-1) توضح بعض الإشارات التحذيرية للمواد الكيميائية الخطيرة.



شكل (1-1)القياسات والنظام العالمي للوحدات

كما أسلفنا علم الكيمياء علم تجريبي يستعمل القياس وبما أن هذا العلم يتطور وتتسع تطبيقاته كلما زاد تطور الأجهزة التي تعطي قياسات أكثر دقة لذلك يجب معرفة أدوات ووسائل القياس القديمة والحديثة وكيفية التعامل معها.

من وسائل القياس الشائعة:

المسطرة تستخدم لقياس الطول أما الميزان فيستعمل لقياس الكتلة وميزان الحرارة يستخدم لقياس درجات الحرارة كما تستخدم السحاحة والماصة والمخبار المدرج والدورق ألحجمي لقياس حجم السوائل.

وفي العادة يعبر عن الكمية المقاسة بواسطة عدد يتألف من رقم أو عدة أرقام وله وحدة مناسبة ولمعرفة أهمية الوحدة دعونا نقول أن زمن المحاضرة 50 دون تحديد لوحدة القياس يصبح ذلك الرقم مبهماً ولا يعني شيئاً في حين إذا قلنا أن المحاضرة تستغرق 50 دقيقة يزول اللبس ويصبح الأمر واضحاً وهكذا في الكيمياء حيث يكون استخدام الوحدات أساسياً للتعبير عن أي قياس دقيق لذلك سنتعرف فيما يلي على بعض وحدات القياس.

وحدات القياس :

يوجد نظامين لوحدات القياس النظام الإنجليزي والنظام المتري، استخدم النظام المتري منذ زمن بعيد في العلوم وذلك بعد تطويره في فرنسا في القرن الثامن عشر الميلادي وفي سنة 1960م تم تطوير هذا النظام وأصبح يعرف باسم النظام العالمي للوحدات ويشار له بالرمز SI(International System Of Units) ويحتوي هذا النظام على 7 وحدات أساسية موضحة بالجدول (1-2)

ويمكن اشتقاق الكثير من الوحدات من الوحدات الأساسية ويظهر الجدول (1-3) بعض الوحدات المشتقة التي تحتاج إلى بادئات خاصة (prefix) للحصول على مقادير صغيرة أو كبيرة والجدول (1-4) يستعرض بعض هذه البادئات .

الكمية	الوحدة	رمز الوحدة	تعريف
الطول	متر	m	مسافة تسأوى 1651763.73 مرة طول موجة تنتشر في الفراغ لإشعاع مناسب لانتقال ذرة الكريبتون 86 من المستوى الثاني للطاقة إلى المستوى الخامس
الكتلة	كيلوجرام	Kg	كتلة النموذج الدولي للكيلوجرام
الزمن	ثانية	s	مدة زمنية تساوي دور الإشعاع المنبعث أثناء انتقال ذرة السيزيوم 133 من حالتها الأساسية إلى أقرب مستوى طاقة.
شدة التيار الكهربائي	أمبير	A	شدة التيار الكهربائي المار في موصلين مستقيمين و متوازيين مقطعهما دائري ومهمل بالنسبة لطولهما و تفصل بينهما مسافة مترواحد والذي يحدث في الفراغ قوة شدتها 2x10-7نيوتن في المتر الواحد من الطول.

درجة الحرارة	كلفن	K	جزء من 1/273 درجة حرارة حيث تتواجد الحالات الثلاث للماء في آن واحد وفق السلم الدولي لدرجة الحرارة.
كمية المادة	مول	Mol	كمية المادة لمجموعة تحتوي على عدد من المكونات الأساسية يساوي عدد الذرات الموجودة في 12جرام من الكربون 12
شدة ضوئية	كانديلا	Cd	الشدة الضوئية لشعاع وارد عمودياً على مساحة قدرها 600000/1 متر مربع من جسم أسود عند درجة حرارة تساوي درجة تجمد البلاتين و ضغط يساوي101315 باسكال.

جدول (1-2) الوحدات الرئيسية في النظام العالمي.

الوحدات المشتقة:

الوحدة المشتقة هي الوحدة التي تتكون من حاصل ضرب أو قسمة وحدتين أو أكثر متشابهتين أو مختلفتين من الوحدات الأساسية.

يمكن استخدام وحدات النظام العالمي في اشتقاق العديد من وحدات القياس الأخرى فمثلا وحدة الحجم تعتبر وحدة مشتقة لأن الحجم يساوي مكعب الطول ولذا هي المتر المكعب(مترx مترx متر) وللحجم وحدات أخرى مثل السنتيمتر المكعب والديسيمتر المكعب و اللتر. وحدة السرعة أيضاً من الوحدات المشتقة وتعرف السرعة بأنها التغير في المسافة بالنسبة للزمن و بهذا تكون وحدة السرعة هي متر/ثانية ويلخص الجدول التالي الوحدات المشتقة لمجموعة من الكميات المختلفة:

الكمية	الوحدة	الرمز	تعريف الوحدة
السرعة v (velocity)	م/ث	m\s	هو مقدار المسافة التي يقطعها الجسم المتحرك بالنسبة لوحدة الزمن .
القوة(force) F	النيوتن	N	النيوتن هو مقدار القوة التي تحرك جسماً صلباً كتلته كيلوجرام واحد بتسارع قيمته 1m\s-2 .
الشغل(work) W الطاقة(energy) E	الجول	J	الجول هو قيمة الشغل الذي تبذله قوة مقدارها نيوتن واحد خلال انتقال نقطة تأثيرها بمسافة واحد متر في اتجاه ومنحنى القوة .

الضغط P (pressure)	الباسكال	Pa	الباسكال هو قيمة الضغط الناتج عن التأثير الموزع لقوة ضاغطة مقدارها نيوتن واحد على سطح مساحة متر مربع واحد .
الحجم(V(volume	متر3	m3	الحجم هو الطول×العرض×الارتفاع أي مكعب الطول
الكثافة d (density)	جم/سم3	g/cm3	كتلة وحدة الحجوم للمادة

جدول (1-3) الوحدات المشتقة لمجموعة من الكميات المختلفة

مضاعفات وكسور وحدات القياس :

كما رأينا وحدات القياس الرئيسية تعطي وحدة واحدة للقياس على سبيل المثال وحدة الطول هي المتر ولكن إذا أردنا قياس طول شارع أو قياس محيط الكرة الأرضية لا نستطيع استخدام وحدات صغيرة كالمتر بل نستخدم مضاعفات هذه الوحدة مثل كيلومتر وكذلك نستخدم المضاعفات الكبيرة مثل ميجا وجيجا عند قياس سعة وسرعة أجهزة الحاسوب ، ولقياس وحدات صغيرة فيلزمنا استخدام كسور وحدات القياس فمثلا عند قياس طول موجة ضوئية نستخدم وحدة نانومتر والجدول التالي يستعرض بعض البادئات المستخدمة في القياسات للحصول على مقادير صغيرة أو كبيرة حسب الحاجة.

المقطع		قيمة المضاعفات	المقطع		قيمة المضاعفات
tera(T)	تيرا	1012	deci(d)	ديسي	10-1
giga(G)	جيجا	109	centi(c)	سنتي	10-2
mega(M)	ميجا	106	milli(m)	ميللي	10-3
kilo(k)	كيلو	103	micro(μ)	ميكرو	10-6
hecto (h)	هكتو	102	nano(n)	نانو	10-9
deca(da)	ديكا	10	pico(p)	بيكو	10-12

جدول (1-4) بعض بادئات النظام العالمي للوحدات

بعض التطبيقات على وحدات القياس:

1- الطول و الكتلة Length and mass :

مثال 1:

جسم طوله 350 سم ما طول الجسم بالكيلومتر؟

الحل:

نحول الطول من سم إلى متر ثم نحوله إلى كيلومتر كما يلي:

350cm ×1m = 3.50m

100cm

3.50m × 1km = 0.0035 km = 3.5× 10-3 km

1000m

2- الحجم volume:

الحجم من الوحدات المشتقة و وحدة الحجم هي متر3 ولكن وحدات حجوم السوائل

اللتر والمللتر ويساوي اللتر 1000سم3 أو1000 مللتر:

1 لتر = 1000سم3 = 1000 مللتر.

مثال 2:

جسم حجمه 0.75 سم3 . احسب حجمه بالملي متر المكعب ؟

الحل:

1cm3 = 10mm × 10mm × 10mm = 1000mm3

0.75cm3 × 1000mm3 = 750mm3

1cm3

3- الكثافة (density):

الكثافة هي كتلة وحدة الحجوم للمادة و الوحدة الشائعة للكثافة جم/مللتر أو جم/سم3 وكثافة الماء في النظام العالمي للوحدات يساوي 1جم/سم3 أما كثافة الهواء تساوي 0.001 جم/سم3 وذلك عند درجة حرارة 25 درجة مئوية ولصغر كثافة الغازات بالنسبة للسوائل والمعادن فقد أصبحت تقاس بوحدة جم/لتر (g/L).

مثال 3:

عينة من الكحول الإيثيلي كتلتها 76.5جم و حجمها 96.9 مللتر. احسب كثافة الكحول الإيثيلي؟

الحل:

الكثافة = الكتلة

الحجم

كثافة الكحول الإيثلي = 76.5 = 0.789جم/مللتر

96.9

مثال 4: جسم يسير بسرعة 45 كم/ساعة , إحسب سرعته بالمتر/ثانية .

الحل:

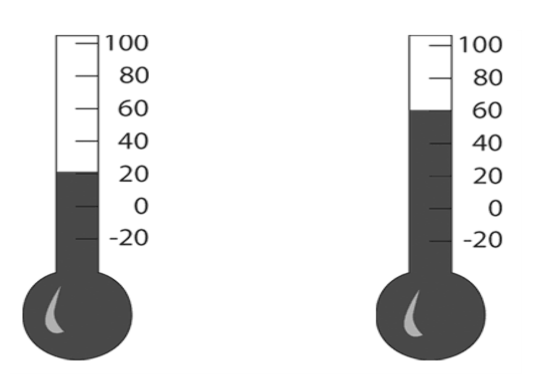
السرعة: 45x1000

60x60

=12.5م/ث

4- درجة الحرارة:

درجة الحرارة هي مقياس السخونة أو البرودة للجسم وتنتقل الحرارة من الأجسام الأكثر سخونة إلى الأجسام الأكثر برودة وتقاس درجات الحرارة باستخدام أجهزة خاصة تسمى الترمومترات والتي تستفيد من خاصية تمدد السوائل بالحرارة وانكماشها بالبرودة ، ومن أكثر هذه الأجهزة شيوعاً الترمومتر الزئبقي الذي يحتوي على مادة الزئبق .



شكل(1-2) تركيب الترمومتر

الترمومتر:

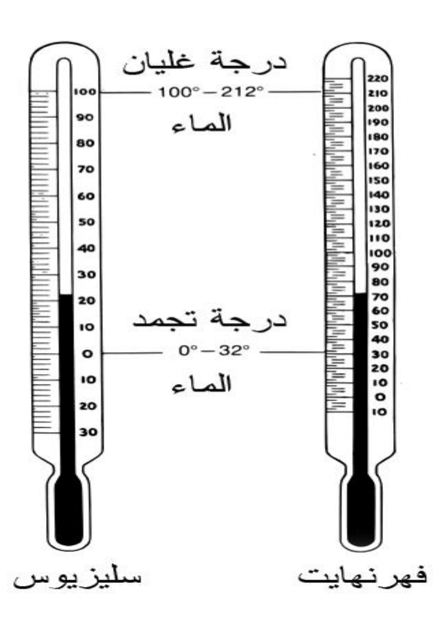
تتركب الترمومترات شكل (1-2) من أنبوبة شعرية مغلقة من أحد أطرافها ومتصلة بانتفاخ زجاجي مملوء بالزئبق في الترمومتر الزئبقي أو بالكحول في الترمومتر الكحولي من الطرف الآخر وتقسم الأنبوبة الشعرية إلى أقسام متساوية تسمى التدريج وذلك بوضع الترمومتر في خليط من الماء و الثلج في حالة اتزان لتحديد نقطة تجمد الماء ثم يوضع في الماء المغلي لتحديد نقطة غليان الماء وكل ذلك عند الضغط الجوي القياسي ثم تقسم المسافة بينهما إلى أقسام متساوية حسب نوع التدريج والنظام المستخدم.

وتستخدم عدة أنظمة لقياس درجة الحرارة من أهمها:

ا- المقياس المئوي:

هو المقياس السلزيوسي نسبة إلى العالم السويدي أندريس سلزيوس عام 1742 والذي إعتبر درجة تجمد الماء النقي 0°C و نقطة غليان الماء النقي °C100 ثم قسم المسافة بينهما إلى مائة قسم – لذلك سمي أيضاً بالمقياس المئوي - وسمى كل قسم درجة

شكل (1-3).



شكل (1-3)

ب- المقياس الفهرنهايتي:

ينسب هذا المقياس إلى للعالم الألماني جابريل فهرنهايت ، نقطة تجمد الماء على هذا المقياس تساوي 32 °F أما نقطة غليانه فهي 212°F شكل (1-3)وبذلك نجد أن المسافة بينهما قسمت إلى 180°F درجة فهرنهايتية أي أن 180°F = 100°C و لذلك يمكن تحويل درجة الحرارة من مقياس فهرنهايت إلى سلزيوس أو العكس كما يلي:

للتحويل من سليزيوس إلى فهرنهايت نستخدم العلاقة التالية:

$$°F = 9\ °C \quad + \ 32$$

وللتحويل من فهرنهايت إلى سليزيوس :

$$°C = \frac{5}{9} (°F - 32)$$

ج- مقياس كلفن :

مقياس كلفن هو المقياس المطلق وهو الوحدة الأساسية لقياس درجة الحرارة في النظام العالمي للوحدات (SI) ويرمز لها بالرمز (K) وهو مقياس ذو أهمية كبيرة ويستخدم في المجال العلمي ونلاحظ فيه أن حجم درجة الحرارة الواحدة على مقياس سلزيوس و كلفن متساوي و إذا تغيرت درجة الحرارة بمقدار 1°K فإن هذا يعني تغيرها بمقدار 1°C وعلى هذا المقياس نجد أن نقطتي تجمد و غليان الماء هما 273K و373K على الترتيب. وللتحويل من الدرجة السليزية إلى الكلفينية نستخدم العلاقة التالية:

$$TK = TC + 273$$

مثال 4 :

إذا كانت درجة غليان سائل ما252.87°C, كم تكون هذه الدرجة على مقياس كلفن و فهرنهايت ؟

الحل:

للتحويل درجة الغليان من °C إلى الكلفن (K) نستخدم العلاقة:

$$TK = TC + 273$$

$$TK = 252.87 + 273 = 525.87K$$

للتحويل من °C إلى °F نستخدم العلاقة:

$$°F = \frac{9\ °C}{5} + 32$$

$$°F = \frac{9\ (252.87)}{5} + 32 = 487.17F$$

القياسات و الأرقام المعنوية

Measurment and significant figures

علم الكيمياء بحاجة ماسة إلى الحسابات الدقيقة لتدوين القراءات و المشاهدات التي تحدث في التجارب الكيميائية ، وللتعبير بصورة دقيقة عن مدى صحة ودقة تلك القراءات نحن بحاجة إلى التعرف على الطريقة الصحيحة والمتعارف عليها دولياً لكتابة الأرقام لذلك نحن بحاجة إلى التعريفات التالية:

1- الدقة : Precision

هي قياس مدى تباعد أو تقارب القياسات المختلفة عن الوسط الحسابي لتلك القياسات.

(الوسط الحسابي = مجموع القياسات مقسوم على عددها).

2- الصحة : Accuracy

هي قياس مدى تباعد أو تقارب القياسات المختلفة من القيمة الحقيقية لتلك القياسات.

3- الأرقام المعنوية : Significant figures

دقة القراءات يرتبط إرتباطاً وثيقاً بعدد الأرقام المسجلة عند أخذ القياس وخاصة الأرقام الموجودة على يمين العلامة العشرية كلما زاد عدد تلك الأرقام زادت دقة الجهاز المستخدم .

مثال 5: إذا قيست كتلة عينة من الذهب باستخدام أربع موازين مختلفة وحصلنا على القراءات التالية:

5.2147 , 5.214 , 5.21 , 5.2 .

أي القراءات السابقة الأكثر دقة ؟

الحل :

في كل القياسات يعتبر العدد الأخير (أقصى يمين الرقم) رقم مشكوك في دقته.

أي الأعداد 7 – 4 – 1 – 2أرقام غير دقيقة.

إذا أردنا اختيار القراءة التي تعبر عن الميزان الأكثر دقة فسوف نختار الرقم ذو الأكثر أعداداً وهو (أربع أعداد) على يمين العلامة العشرية فتكون 5.2147 وهي عبارة عن عدد يتكون من خمسة أرقام تسمى الأرقام المعنوية .

ولحساب عدد الأرقام المعنوية في القراءات السابقة :

عدد الأرقام المعنوية في:

5.2 = إثنان

5.21= ثلاثة

5.214 = أربعة

5.2147 = خمسة

مثال 6:

ما عدد الأرقام المعنوية في كل من الأعداد التالية:

5.0, 9.00 , 8.30 , 0.002

الحل:

5.0 يحتوي على إثنان

9.00 يحتوي على ثلاثة

8.30 يحتوي على ثلاثة

0.002 يحتوي على واحد

ملاحظة هامة:

من المثال السابق نلاحظ أن الصفر يعد كرقم معنوي فقط إذا تواجد على يمين العدد أو بين أرقامه أما الصفر المتواجد على يسار العدد فلا يعتبر رقم معنوي.

4- الطريقة العلمية لكتابة الأعداد :

هي كتابة العدد مضروباً في الرقم 10 ومرفوعاً إلى قوة سالبة أو موجبة .أي أن القوة السالبة تعني عدد المرات التي قسم فيها العدد على 10 أما القوة الموجبة تعني عدد المرات التي ضرب فيها العدد في 10.

100 = 1 10-1 = 0.1

101 = 1010-2 = 0.01

102 = 100 10-5 = 0.00001

106 = 100000010-6 = 0.000001

6320= 6.32x103 0.0065=6.5x10-3

وضرب الأرقام المرفوعة للقوى(الأسس)سالبة كانت أم موجبة تعني جمع القوى جبرياً , أما القسمة فتعني طرح القوى كما توضح الأمثلة :

106 x10-4 = 102

6.02 x 1023 x 9.11 x 10-28 = 54.84 x10-5

3.00 x 1010 x 6.18 x 1018 = 18.54 x1028

6 x1010/ 2 x 104 =3 x 106

18 x107 / 3 x 10-5 = 6 x 1012

وفي هذه الحالة لا ينظر إلى المضاعفات بل إلى الرقم المصاحب لها فقط عند أخذ الأرقام المعنوية.

مثال 7 :

عبر عن الأرقام التالية بالطريقة العلمية ثم احسب الأرقام المعنوية لكل عدد :

150000 , 31200 , 0.0023 , 0.000574

الحل :

150000= 15 ×104 = 1.5 ×105 وعدد أرقامه المعنوية = 2

31200= 31.2 ×103 = 3.12 ×104 وعدد أرقامه المعنوية = 3

0.0023 = 23 ×10-4 = 2.3 ×10-3وعدد أرقامه المعنوية = 2

0.000574= 5.74 ×10-4 = 57.4 ×10-5 وعدد أرقامه المعنوية = 3

دراسة المادة

study of matter

تعريف المادة : study of matter

المادة هي أي شيء يشغل حيز من الفراغ وله كتلة .

والكتلة هي مقدار ما يحتويه الجسم من مادة و هي ثابتة لا تتغير بتغير المكان .

الوزن هو ما يعرف بمقدار جذب الأرض للجسم وهو يتغير بتغير المكان لتغير الجاذبية من مكان لآخر .

حالات المادة : state of matter

للمادة ثلاث حالات هي الصلابة و السيولة والحالة الغازية والجدول التالي يوضح خصائص كل حالة:

الصلبة solids	السائلة liquids	الغازية gases
شكلها ثابت،	تأخذ شكل الإناء الذي توضع فيه ،	ليس لها شكل،
حجمها ثابت	لها حجم ثابت.	حجمها غير ثابت.
غير قابلة للضغط.	تضغط ولكن بصعوبة.	تضغط بسهولة.

جدول (1-5) حالات المادة.

ويمكن للمادة أن تغير حالتها من الصلابة إلى السيولة وهو ما يعرف بالذوبان melting أو العكس وهوما يعرف بالتجمد freezing ، ومن حالة السيولة إلى الغازية وهو ما يعرف بالتبخرevaporation أو العكس وهوعملية التكثيف condensation .

خصائص المادة :properties of matter

هي تلك الصفات أو الدلائل التي تميز مادة عن الأخرى وتنقسم إلى نوعين رئيسيين هما الخواص الفيزيائية و الخواص الكيميائية .

الخواص الفيزيائية و التغير الفيزيائي :

(physical properties & physical change)

هي خواص طبيعية خاصة بكل مادة مثل حالة المادة واللون والكثافة و الكتلة و الطول و الحجم والمغناطيسية و درجة التجمد والغليان وهذه الخواص تتغير بتغير الظروف المحيطة بالمادة إلا أن هذا التغير لا يحدث تغير في تركيب المادة الداخلي لذلك يسمى بالتغير الفيزيائي مثل تحول الثلج إلى ماء.

الخواص الكيميائية و التغير الكيميائي:

(chemical properties & chemical change)

هي الخواص المرتبطة بالتفاعلات الكيميائية للمادة مع المواد الأخرى مثل تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين ينتج الماء أو تفاعل الهيدروجين مع النيتروجين لإنتاج الأمونيا وفي كلا التفاعلين نجد أن المادة الناتجة مثل الماء في التفاعل الأول تختلف كلياً

وفي خواصها الفيزيائية و الكيميائية عن كل من الأكسجين و الهيدروجين وكذلك الحال في ملح الطعام والذي تختلف خواصه الكيميائية و الفيزيائية كلياً عن مكوناته الأساسية الصوديوم وهو المادة التي تتفاعل بشدة مع الماء وتشتعل بالهواء ولا نستطيع لمسها لفترة قصيرة و المكون الآخر وهو الكلور الذي يسبب ضيق التنفس أما ملح الطعام لونه أبيض ممكن لمسه بأمان و لا تخلو أي من المواد الغذائية منه .

تركيب المادة: composition of matter

تتركب المادة من وحدات صغيرة يمكن عزلها تسمى الجزيئات molecules ، والجزيئات تتكون من وحدات أصغر منها تسمى ذرات atoms.

المادة التي تتكون جزيئاتها من ذرات متماثلة تسمى عناصر elements أما تلك التي تتكون جزيئاتها من ذرات مختلفة تسمى مركبات compounds .

العناصر: Elements

تتكون العناصر من وحدات صغيرة متماثلة تسمى ذرات ، ويبلغ عدد العناصر المعروفة 115 عنصر مرتبة ترتيباً خاصاً في جدول يسمى الجدول الدوري ولكل عنصر رمز خاص يعرف به وهو الحرف الأول من اسمه ويكتب بالأحرف اللاتينية الكبيرة وإذا تشابه عنصران في الحرف الأول من اسمهما يكون رمز العنصر الأحدث اكتشافاً مكون من حرفين الأول حرف كبير والثاني حرف صغير

كما يظهر فيجدول (1-6):

الذرة	الرمز
هيدروجين Hydrogen	H
هيليومHelium	He
نيتروجين Nitrogen	N
نيون Neon	Ne

جدول (1-6) رمز العنصر.

المركبات : Compounds

تتكون المركبات من إتحاد عنصران أو أكثر بنسب وزنية ثابتة أي إذا تغيرت تلك النسبة يتغير المركب المتكون .

مثال 8:

إذا إتحد الكربون مع الأكسجين بنسبة وزنية 3 : 4 يتكون أول أكسيد الكربون CO أما إذا كان الإتحاد بنسبة 3 : 8فيتكون مركب آخر يسمى ثاني أكسيد الكربون CO_2.

وزن الكربون = 12 ، ووزن الأكسجين = 16

C : O

12 :16

3 : 4

CO_2

12 : 32

3 : 8

ملاحظة:

عدد المركبات المعروفة في الطبيعة حتى الآن عدد كبير جداً وما زال في ازدياد بازدياد الأبحاث العلمية.

التفاعل الكيميائي :Chemical Reaction

هو إتحاد العناصر مع بعضها أوالمركبات مع بعضها أو العناصر مع المركبات لتكوين مركبات جديدة في جو خاص وظروف تختلف باختلاف المكونات والنواتج ويتلخص كل تفاعل في معادلة تسمى المعادلة الكيميائية.

المعادلة الكيميائية: Chemical equation

تتكون المعادلة الكيميائية من طرفين يفصل بينهما سهم أحد الطرفين يسمى المتفاعلات Reactants والآخر يسمى النواتج Products وتعرف النواتج من اتجاه السهم حيث يشير رأس السهم إلى نواتج التفاعل.

مثال 9:

صوديوم + كلور ⟵ كلوريد الصوديوم

المتفاعلات ⟵ النواتج

$2Na + Cl2 \longrightarrow 2NaCl$

المخاليط : Mixtures

قد تختلط المواد الكيميائية معاً وقد ينتج عن ذلك خليط متجانس Homogeneous أو خليط غير متجانس Heterogeneous .

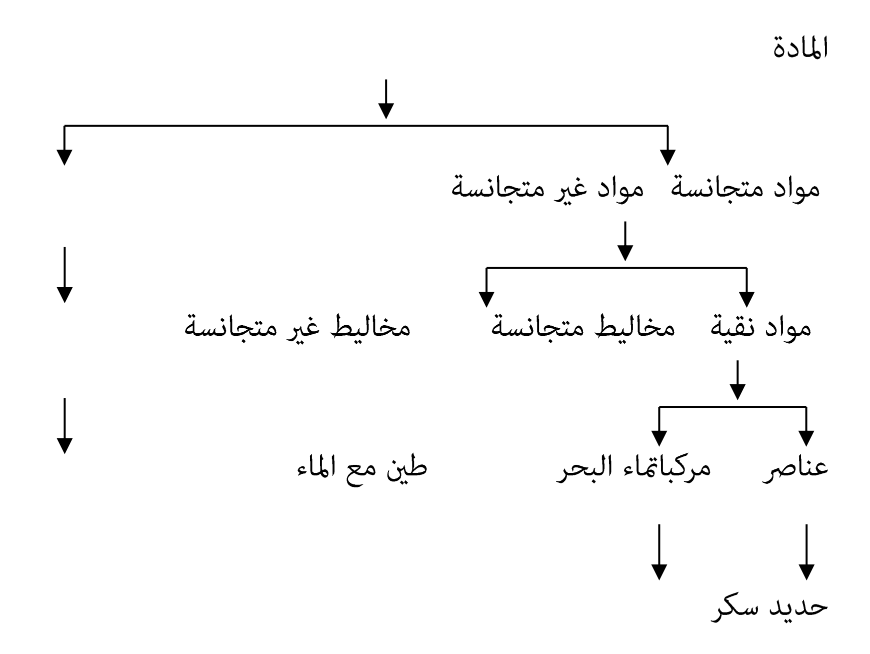
المخاليط المتجانسة: Homogeneous Mixtures

هي المخاليط التي تكون نسبة محتويات الخليط فيها ثابتة في جميع أنحاء المخلوط مثل مخلوط السكر والماء أو مخلوط الذهب والنحاس (السبائك) أو حتى الهواء.

المخاليط الغير متجانسة : Heterogeneous Mixtures

هي تلك المخاليط التي لا تكون نسبة محتويات الخليط فيها ثابتة في جميع أنحاء المخلوط مثل الرمل والملح أو الزيت والماء.

ويتلخص تصنيف المادة بالشكل التالي :



و الجدول الآتي (1-7) يوضح الفرق بين المخلوط والمركب:

المخلوط	المركب
محتويات الخليط من كل مكون غير ثابتة في أنحائه. كل مكون يحتفظ بخواصه الأصلية. ممكن فصل مكوناته بسهولة بطرق فيزيائية بسيطة .	محتويات الخليط من كل مكون ثابتة في أنحائه. المادة الناتجة تختلف في خواصها اختلافاً كاملاً عن المكونات الأصلية. لا يمكن فصل المكونات بسهولة ولكن بطرق كيميائية معقدة.

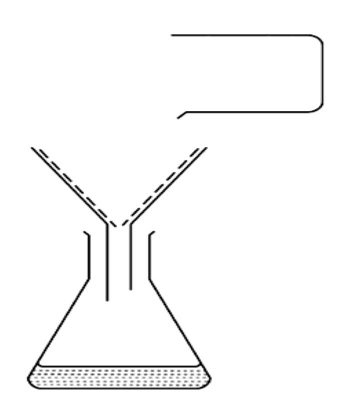
جدول (1-7)

وللفصل بين المخاليط طرق عديدة بعضها بسيط والكثير منها معقد وتجرى في المختبرات العلمية والمصانع الكبيرة وإليكم بإيجاز بعض هذه الطرق.

بعض طرق فصل المخاليط :

التر شيح: Filtration

تستخدم هذه الطريقة في الفصل بين المكونات التي تختلف في الذوبان، ومثال على ذلك فصل الرمل عن الماء يتم بالترشيح شكل (1-4).



شكل (1-4)

التبخير: Evaporation

يستخدم للتخلص من مذيب للحصول على المادة المذابة فيه ،ومثال على ذلك فصل السكر عن الماء و فصل الملح عن الماء.

التقطير: Distillation

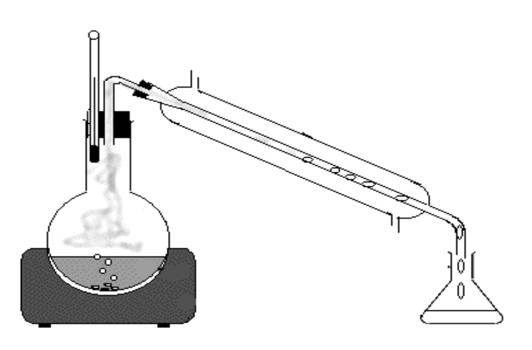
عملية التقطير تعني التبخير و التكثيف و عادة تستخدم للفصل بين مكونات المخاليط التي تحتوي على مواد غير طيارة (درجة غليانها أعلى من درجة غليان الماء)

وتختلف عن التبخير في إستطاعتنا الحصول على المذيب بتكثيفه بالمكثف ثم جمعه لتتبقى المادة الأخري في دورق التقطير.

ومن أنواع التقطير:

التقطير البسيط : Simple Distillation

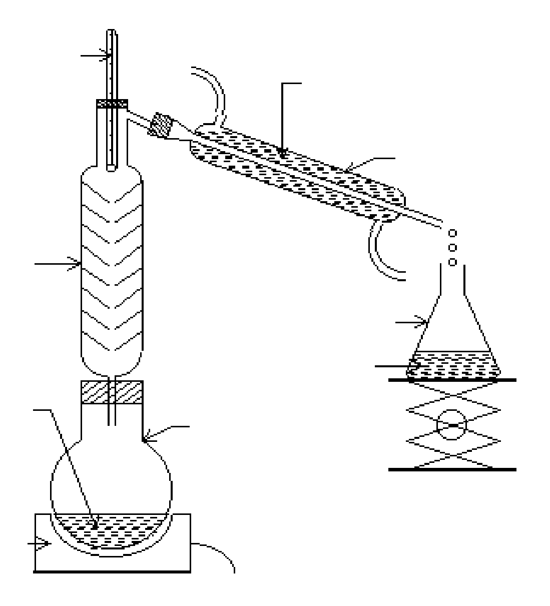
يستخدم للحصول على سائل ذائب في محلول،مثل تقطير الكحول من الماء , أو فصل البنزين عن الطولوين و يشترط في ذلك اختلاف درجات غليان السوائل المراد فصلها فدرجة غليان الكحول أقل من درجة غليان الماء ودرجة غليان البنزين أقل من درجة غليان الطولوين لذلك يتبخر أولاً السائل الذي له درجة غليان أقل ليدخل المكثف و يتكثف ثم يتحول إلى سائل يسهل جمعه ونستطيع التعرف على انتهاء خروج المادة الأولى في المخلوط بمراقبة درجة حرارة الأبخرة باستخدام ترمومتر أي أن ثبات درجة الحرارة يعني استمرار خروج مادة و تغير درجة الحرارة يعني انتهاء مادة وبداية خروج مادة أخرى وشكل(5-1)يوضح تركيب جهاز التقطير البسيط .



شكل (5-1)

التقطير التجزيئي : Fractional Distillation

يستخدم للفصل بين مادتين أو أكثر تختلف في درجة الغليان،و التقطير التجزيئي هو تكرار الغليان و التكثيف وهو يعتبر أكثر دقة في الفصل من التقطير البسيط ويستخدم بكثرة في الصناعة كمايستخدم في تقطير البترول للحصول على المنتجات المختلفة منه شكل (1-6).



شكل(6)1-

الفصل الثانى

تعريفات كيميائية

العلم:

بناء منظم من المعرفة يتضمن الحقائق والمفاهيم والقوانين والمبادىء والنظريات العلمية وطريقة منظمة فى البحث والتقصى.

علم الكيمياء:

هو العلم الذي يهتم بدراسة تركيب المادة وخواصها والتغيرات التي تطرأ عليها.

العلاقة بين علم الكيمياء و علم البيولوجي:

يسهم علم الكيمياء في فهم التفاعلات الكيميائية التي تتم داخل الكائنات الحية ومنها تفاعلات الهضم والتنفس والبناء الضوئي وغيرها.

الكيمياءالحيوية BiOchemistry

يختص بدراسة التركيب الكيميائي لأجزاء الخلية في مختلف الكائنات الحية ، مثل الدهون والكربوهيدرات والبروتينات والأحماض النووية وغيرها.

علم الكيمياء الفيزيائية:

ويختص بدراسة خواص المواد وتركيبها والجسيمات التي تتكون منها هذه المواد مما يسهل على الفيزيائيين القيام بدراستهم.

القياس:

هو مقارنة كمية مجهولة بكميه أخري من نوعها لمعرفة عدد مرات أحتواء الأولي على الثانية.

وحدة القياس:

مقدار محدد من كمية معينة ، معرفة ومعتمدة بموجب القانون ، تستخدم كمعيار لقياس مقدار فعلي لهذه الكمية.

القيمة المرجعية:

هى القيمه التي تعبر عن المعدلات الطبيعية لبعض المواد والمكونات التى توجد فى الانسان العادى وتغير قيمتها يعني اصابة الانسان بحالة مرضية ما.

الأس او الرقم الهيدروجينى:

القياس الذي يحدد تركيز أيونات الهيدروجين $H+$ في المحلول ، لتحديد ما إذا كان حمضاً أو قاعدة او متعادلاً

النانو تكنولوجى:

هو تكنولوجيا المواد المتناهية في الصغر، ويختص بمعالجة المادة على مقياس النانو لإنتاج نواتج جديدة مفيدة وفريدة في خواصها.

الحجم النانوى الحرج:

هو الحجم الذى تظهر فيه الخواص النانوية الفريدة للمادة ويقع بين (1-100 nm).

كيمياء النانو:

هوواحد افرع علوم النانو الذى يتعامل مع التطبيقات الكيميائية للمواد النانوية .

المعادلة الكيميائية:

تعبر المعادلة الكيميائية عن الرموز والصيغ الكيميائية للمواد المتفاعلة والناتجة من التفاعل يربط بينهما سهم يعبر عن اتجاه سير التفاعل يحمل شروط هذا التفاعل.

عدد اقوجادرو:

هو عدد ثابت يمثل عدد الذرات أو الجزيئات أو الايونات الموجودة في مول واحد من المادة ويساوي (6.02 × 1023ذرة أو جزيء أو أيون).

المعادلة الأيونية:

هي معادلة كيميائية يكتب فيها بعض أو كل المواد المتفاعلة والناتجة علي هيئة أيونات.

قانون جاى لوساك:

حجوم الغازات الداخلة في التفاعل والناتجة منه تكون بنسب محدده.

قانون افوجادرو:

الحجوم المتساوية من الغازات المختلفة تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة تحتوي على أعداد متساوية من الجزيئات.

الصيغة الأولية:

هي صيغة تعبر عن أبسط نسبة عددية بين ذرات العناصر التي يتكون منها جزيء المركب.

المول:

كتلة الذرة او الجزىء او وحدة الصيغة للمادة معبراً عنها بالجرامات والتي تحتوي على عدد افوجادرو من ذرات او جزيئات أو وحدات الصيغة للمادة.

الصيغة الجزيئية:

هي صيغة رمزية لجزيء العنصر او المركب او وحدة الصيغة تعبر عن النوع والعدد الفعلي للذرات او الأيونات التي يتكون منها هذا الجزيء أو الوحدة.

الناتج النظرى:

هو كمية المادة المحسوبة اعتماداً على معادلة التفاعل.

الناتج الفعلى:

هو كمية المادة التي نحصل عليها عملياً من التفاعل.

المحلول الحقيقى:

هو مخلوط متجانس من مادتين أو أكثر.

السالبية الكهربية:

هي قدرة الذرة علي جذب إلكترونات الرابطة نحوها.

الرابطة القطبية

رابطة تساهمية بين ذرتين مختلفتين في السالبية الكهربية والذرة الأكبر .

سالبية تحمل شحنة جزئية سالبة •- بينما تحمل الأخري شحنة جزئية موجبة•+

الجزيئات القطبية:

هي جزيئات التي يكون لها طرف يحمل شحنة موجبة •-+ وطرف يحمل شحنة سالبة جزيئية ويتوقف ذلك على قطبية الروابط بها وشكلها الفراغي والزوايا بين هذه الروابط.

المواد الإلكتروليتية:

هي المواد التي محاليلها او مصهوراتها تواصل التيار الكهربي عن طريق حركة الأيونات الحرة.

إلكتروليتات قوية:

توصل التيار الكهربي بدرجة كبير ، حيث تكون تامة التأين بمعني أن جميع جزيئاتها تتفكك إلى أيونات ومن امثلتها.

الكتروليتات ضعيفة:

توصل التيار بدرجة ضعيفة لأنها غير تامة التأين.

اللاإلكتروليتات:

هي المواد التي محاليلها او مصهوراتها لاتوصل التيار الكهربي لعدم وجود أيونات.

الإذابة:

هي عملية تحدث عندما يتفكك المذاب إلى أيونات سالبة وأيونات موجبة أو إلي جزيئات قطبية منفصلة ، ويحاط كل منهما بجزيئات المذيب.

الذوبانية:

هي كتلة المذاب بالجرام التي تذوب في 100g من المذيب لتكوين محلول مشبع عند الظروف القياسية.

المحلول الغير مشبع:

هو المحلول الذي يقبل فيه المذيب إضافة كمية أخري من المذاب خلالها عند درجة حرارة معينة .

المحلول المشبع:

هو المحلول الذي يحتوي فيه المذيب أقصي كمية من المذاب عند درجة حرارة معينة .

المحلول فوق المشبع:

هو المحلول الذي يقبل مزيد من المادة المذابة مع رفع درجة الحرارة.

المولارية:

عدد المولات المذابة في لتر من المحلول .

المولالية:

عدد مولات المذاب في كيلوجرام واحد من المذيب.

الضغط البخاري:

الضغط الذي يؤثر به البخار علي سطح السائل عندما يكون البخار في حالة اتزان مع السائل داخل إناء مغلق عند درجة حرارة وضغط ثابتين.

درجة الغليان:

هي درجة الحرارة التي عندها يتساوي الضغط البخاري للسائل مع الضغط الجوي .

الغرويات:

هي مخاليط تحتوي على دقائق يتراوح قطر كل دقيقة منها ما بين قطر دقيقة المحلول الحقيقي وقطر دقيقة المعلق ، أي تتراوح ما بين (1: 100 nm) .

حمض أرهينيوس:

هوالمادةالتي تتفكك في الماءوتعطي أيون اواكثرمن أيونات الهيدروجين .

قاعدة أرهينيوس:

هي المادة التي تتفكك في الماء وتعطي أيون او اكثر من ايونات الهيدروكسيد.

حمض برونشتد – لورى:

هو المادة التي تفقد الربوتون (H^+ مانح للبروتون).

قاعدة برونشتد – لورى:

هي المادة التي لها القابلية لاستقبال البروتون (مستقبلة البروتون).

الحمض المقترن:

هو المادة الناتجة عندما تكتسب القاعدة برتوناً.

القاعدة المقترنة:

هو المادة الناتجة عندما يفقد الحمض بروتوناً.

حمض لويس:

هو المادة التي تستقبل زوج او أكثر من الإلكترونات.

قاعدة لويس:

هي المادة التي تمنح زوج او اكثر من الالكترونات.

الأدلة (الكواشف):

هي عبارة عن احماض او قواعد ضعيفة يتغير لونها بتغير نوع المحلول.

الرقم الهيدروجينيpH :

هو اسلوب للتعبير عن درجة الحموضة او القاعدية للمحاليل بأرقام من 0 الى 14 .

وقد يستخدم لذلك جهاز رقمي أو شريط ورقي.

قانون بقاء الطاقة :

الطاقة في أي تحول كيميائيا وفيزيائي لا تفني و تنشأ من العدم بل تتحول منصورة إلي اخري.

النظام المعزول:

هو النظام الذى لا يسمح بإنتقال اى من الطاقة أو المادة بين النظام و الوسط المحيط.

النظام المفتوح:

هو النظام الذى يسمح بتبادل كل من المادة و الطاقة بين النظام و الوسط المحيط.

النظام المغلق:

هو النظام الذى يسمح بتبادل الطاقة فقط بين النظام و الوسط المحيط على شكل حرارة او شغل.

قانون الديناميكا الأول:

الطاقة الكلية لأى نظام معزول تظل ثابتة ، حتى لو تغير النظام من صورة الى أخرى.

درجة الحرارة:

مقياس لمتوسط طاقة حركة جزيئات المادة , كما تدل على حالة الجسم من حيث السخونة أو البرودة.

السعر:

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من الماء النقى درجة واحدة مئوية.

الجول

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من الماء بمقدار 4,18/1مئوية (السعر = 4.184 جول).

الحرارة النوعية:

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة واحد جرام من المادة درجة واحدة مئوية

السعة الحرارية:

كمية الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة الجسم درجة واحدة مئوية

المحتوى الحرارى:

هو مجموع الطاقات المختزنة فى مول واحد من المادة.

قوى فاندرفال:

هى قوى الجذب بين الجزيئات و هى طاقة وضع.

الروابط الهيدروجينية:

هى قوى جذب بين الجزيئات و تعتمد على طبيعة الجزيئات و مدى قطبيتها.

التغير فى المحتوى الحرارىΔH :

هو الفرق بين مجموع المحتوى الحرارى للمواد الناتجة و مجموع المحتوى الحرارى للمواد المتفاعلة.

المعادلة الكيميائية الحرارية:

هى معادلة كيميائية تتضمن التغير الحرارى المصاحب للتفاعل و يمثل فى المعادلة كأحد النواتج أو أحد المتفاعلات .

التفاعلات الطاردة للحرارة:

هى التفاعلات التى ينطلق منها حرارة كأحد نواتج التفاعل الى الوسط المحيط فترتفع درجة حرارة الوسط .

التفاعلات الماصة للحرارة

هى التفاعلات التى يتم فيها إمتصاص حرارة من الوسط المحيط مما يؤدى الى انخفاض درجة حرارة الوسط .

طاقة الرابطة

هى الطاقة اللازمة لكسر الروابط فى مول واحد من المادة . أو الطاقة الناتجة عند تكوين الروابط فى مول واحد من المادة.

الإنتروبى

هو مقياس لدرجة العشوائية فى نظام ما.

الطاقة الحرة:

هى مقدار الطاقة التى يمكن أن تتحول الى شغل عند ضغط و درجة حرارة ثابتين .

حرارة الذوبان:

هى كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند ذوبان مول واحد من المذاب فى كمية معينة من المذيب.

ذوبان طارد للحرارة:

ذوبان ترتفع فيه درجة حرارة المحلول.

ذوبان ماص للحرارة:

ذوبان تنخفض فيه درجة حرارة المحلول.

حرارة الذوبان ا لمولارية:

هى مقدار التغير الحرارى الناتج عن ذوبان مول واحد من المذاب لتكوين لتر من المحلول.

حرارة التخفيف:

هى كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة لكل مول من المذاب عند تخفيف المحلول من تركيز أعلى الى تركيز أقل بشرط أن يكون فى حالته القياسية.

حرارة الإحتراق القياسية:

هى كمية الحرارة المنطلقة عند احتراق مول واحد من المادة إحتراقا تاماً فى وفرة من الأكسجين تحت الظروف القياسية.

حرارة التكوين القياسية

هى كمية الحرارة المنطلقة أو الممتصة عند تكوين مول من المركب من عناصره الأولية بشرط أن تكون هذه العناصر فى حالتها القياسية.

قانون هس(المجموع الجبرى الثابت للحرارة):

حرارة التفاعل مقدار ثابت سواء تم التفاعل على خطوة واحدة أو عدة خطوات.

أهمية قانون هس:

حساب التغير فى المحتوى الحرارى لبعض التفاعلات التى لا يمكن قياسها بطريقة مباشرة بإستخدام تفاعلات أخرى.

معاملة المعادلات الكيميائية معاملة جبرية .

النظائر:

ذرات العنصر نفسه تتفق فى العدد الذرى (البروتونات) وتختلف فى عدد النيوترونات.

الأيزوبارات:

أنوية ذرات عناصر مختلفة لها نفس العدد الكتلى و مختلفة فى العدد الذرى .

الأيزوتونات:

ذرات عناصر مختلفة لها نفس عدد النيترونات و تختلف فى العدد الكتلى.

وحدة الكتل الذرية:(a . m . u)

هى 12/1 من كتلة ذرة واحدة من نظير الكربون C و تساوى 27-10 × 1.66كجم .

مليون إلكترون فولت"M .e.V ":

مقدار الطاقة الناتجة من تحول وحدة الكتل الذرية الى طاقة .

القوى النووية:

هى القوى التى تعمل على ترابط النيوكليونات داخل النواة.

طاقة الترابط النووى:

هى الطاقة الازمة لربط مكونات النواة و التغلب على قوى التنافر بين البروتونات الموجبة و بعضها او الفرق بين طاقة وضع النيوكليونات الحرة (المتباعدة) و طاقة وضع النيوكليونات داخل النواة.

العنصر المستقر:

هو العنصر الذى تبقى نواة ذرته ثابتة على مر الزمن وليس له نشاط اشعاعى.

العنصر غير المستقر:

هو العنصر الذى تنحل نواته مع الزمن من خلال نشاط اشعاعى

أو العنصر الذى يزيد فيه عدد النيترونات عن الحد اللازم لإستقرارها.

النشاط الإشعاعى الطبيعى:

هو تفتت تلقائى لأنوية العناصر المشعة و خروج اشعاعات غير مرئية و هى ألفا و بيتا و جاما.

عمرا لنصف:

هو الزمن الذى يتناقص فيه عدد أنوية العنصر المشع الى نصف عددها الأصلى عن طرق الإنحلال الإشعاعى.

التحول الطبيعى للعناصر:

تغيراً تلقائياً لنواة غير مستقرة متحولة الى نواة أخرى بإنبعاث إشعاع ألفا و إشعاع بيتا.

الإنشطار النووى:

انقسام نواة ثقيلة الى نواتين متقاربتين فى الكتلة نتيجة لتفاعل نووى.

شروط حدوث الإنشطار النووى:

وجود قذيفة مناسبة (النيوترونات).

الوقود النووى (مثل يورانيوم 235) القابل للإنشطار و لابد أن يتميز بأن له حجم يسمى الحجم الحرج.

الإندماج النووى:

تفاعل نووى يتم فيه دمج نواتين خفيفتين لتكوين نواة أثقل.

المفاعل النووى:

يتم فيه اجراء التفاعلات النووية للحصول على الطاقة فقط دون حدوث انفجار .

قضبان التحكم:

تصنع من الكادميوم لأن لها خاصية امتصاص النيوترونات ويتم من خلالها التحكم فى معدل التفاعل.

الإشعاع المؤين:

هو الإشعاع الذى يحدث تغيرات فى تركيب الأنسجة التى تتعرض له مثل اشعة أشعة الفا و بيتا و جاما.

الإشعاع غير المؤين:

هو الإشعاع الذى لا يحدث تغيرات فى تركيب الأنسجة التى تتعرض له مثل إشعاعات الراديو المنبعثة من :الهاتف المحمول والميكروويف - الضوء والأشعة تحت الحمراء - الأشعة فوق البنفسجية - أشعة الليزر.

الفصل الثالث

الرموز والعناصر الكيميائية

أسماء ورموز العناصر :

يتطلب التعامل مع المواد الإشارة إليها باسم معين سواء كانت هذه المواد مركبات أو عناصر، لذلك فلابد أن يكون لكل عنصر اسم معين متفق عليه عالمياً لذلك اتفق على اعتماد اللغة الإنجليزية في تسمية العناصر، أما دلالات هذه الأسماء فهي مختلفة إذا توجد عناصر حملت أسماء مكتشفيها وعناصر حملت أسماء دولهم أو كواكب سيارة.

وتوجد مقابل كثير من هذه الأسماء الإنجليزية أسماء عربية.

ولتسهيل الأمر فلا بد من تحديد رموز للعناصر، ولقد اتفق على أخذ الحرف الأول من اسم العنصر باللغة الإنجليزية وبشكله الكبير ليكون رمزاً له وعند وجود أكثر من عنصر يبدأ بنفس الحرف يكون رمز أحدهم الحرف الأول والآخر الحرف الأول ويليه حرف آخر من حروف الاسم ويكتب بالشكل الصغير مثل Co, Cl , C.

كما لابد أن نفرق بين العناصر والمركبات ، ويلاحظ وجود إحدى عشر رموز مشتقة من أسماء غير إنجليزية وهي :

W, Sn, Na, Ag, K, Hg, Pb, Fe , Au, Cu, Sb

الأوزان الذرية :

ووجد أن الوزن الذري لذرات العناصر صغيراً جداً لذلك اتفق على أن يكون وزن ذرة الهيدروجين هو الوحدة وهي أخف ذرة ، ثم رأي العلماء اعتماد ذرة الأوكسجين بحيث يعتبر وزنها النسبي يساوي 16 تماماً ومن ثم ينسب إليها الأوزان الذرية لبقية العناصر , وكان السبب هو أن الأوكسجين هو الذي ينصهر مع أغلب العناصر إضافة إلى أن استخدامه يؤدي إلى الحصول على أوزان ذرية للعناصر أقرب إلى الأعداد الصحيحة وبناء على ذلك أصبح وزن الهدروجين (1,008) .

اعتماد الكربون :

وأخيراً اعتمد الكربون 12 على أن وزنه الذري 12 تماماً وبالتالي وجد أن وزن الكربون الموجود في الطبيعة (12,0511) ولعنصر الهيدروجين (1.0079) ولعنصر الأوكسجين (15.9994) ويوضح الجدول الدوري الأوزان الذرية لمختلف العناصر اعتماداً على الاتفاق الأخير .

الـمـول :

هو كلمة لاتينية بمعنى مقدار أو كومه . وهو عدد ثابت من الذرات أو الجزيئات الموجود في الوزن الذري الجزيئي معبراً عن الجرامات عنه مادة ما (هو الوزن الجزيئي الجرامي معبراً عنه بالجرامات) .

والمول يحتوي على عدد اافوجادرو من الجزيئات أن أي 2 جرام من تحتوي على هذا العدد من و70 جرام من تحتوي على هذا العدد من وهذا يعرف بعدد اموجادرو NA وإن كان الذي اكتشفه هو لو سمزث.

أمثلة 5، 2

ويعرف الموال على أنه كمية المادة التي تحتوي على عدد من الزمن الذرات يعادل عدد ذرات الكربون الموجودة في كتلة من الكربون 12 تساوي 12 جرام .

وحدة الكتلة الذرية :

الوزن الذري للكربون 12 هو 12 أي أنه 12 amu أي وحدة كتلة ذرية تساوي.

الوزن الذري والوزن الجزيئي :

مر معنا أن العنصر يوجد على هيئة جزيئات أو ذرات ، ويوجد جزيئات متجانسة الذرات وجزيئات غير متجانسة الذرات كما يوجد جزئيات ثنائية الذرة وثلاثية الذرات وعديدة الذرات .

الكتلة المولية : هي كتلة مول من المادة وهي نفس الوزن الجزيئي ولكن وحدتها هي gram /molأما الوزن الجزيئي فوحدته amu يرمز لها الرمز M.

عدد المولات :

يمكن معرفة عدد مولات أي مادة وذلك بمعرفة :-

كتلة المادة بوحدة الجرام ويرمز لها غالباً بالرمزm .

الكتلة المولية للمادة أو الوزن الجزيئي ورمزها M

الأولية التجريبية: هي الصفة التي نتعرف عليها بالتحليل .

الجزيئية :هي إحدى مضاعفات الصيغة الأولية .

البنائية: هي كيفية ارتباط الذرات بعضها مع بعض وتعرف من خواص المركب وأطيافه

الصيغ الكيمائية :

يقصد بالصيغ الكيميائية الطريقة التي يعبر بواسطتها عن تركيب جزيئات المادة ونتطلب معرفة الصيغ :-

معرفة النسب المئوية الذرية لكل عنصر في المركب ويبين هذا التحليل الكميائي .

معرفة الوزن الذري للعناصر من الجدول الدوري للعناصر مثال الماء .

نفرض أن كتلة الماء Mw كتلة الهيدروجينMh ، كتلة الأوكسجين، Mo ومن التحليل يتضح أن من الجدول الدوري ومن الهيدروجين الذري 1

من الجدول الدوري ومن الأوكسجين الذري 16 .

ويمكن كتابة الصيغ الكيميائية بمعرفة تكافؤ كل عنصر داخل في المركب وعدد الأكسدة لهذا العنصر (أو المجموعة) ويمكن معرفة التكافؤ وعدد ا لأكسدة من الترتيب الإلكتروني للعناصر أما المجموعات فيفضل حفظ تكافؤها نظراً لتعقيدها .

التكافؤ :

عدد ذرات الهيدروجين أو ما يقوم مقامها أو يحل محلها التي تتحد مع ذرة واحدة من العنصر .

فمثلاً :

تتحد ذرة كلور مع ذرة هيدروجين فيقال أن الكلور أحادي التكافؤ.

وتتحد ذرة أوكسجين مع ذرتين هيدروجين فيقال أن الأوكسجين ثنائي التكافؤ .

وتتحد ذرة كربون مع ذرتين أكسجين فيقال أن الكربون رباعي التكافؤ .

وفيما يلي جدول يبين بعض تكافؤات العناصر :

أحادية	هيدروجين H كلوريد ، بورم Br ، يود ، صوديوم Na بوتاسيوم K فضة Ag ، فلور F ، نحاس ، (ون) Cu زئبق Hg
ثنائية	أكسجين O ، كبريت Cs ، كالسوم Ca ، باريوم Ba ، مغنسيوم Mg منجنيز Mn ، رصاص Pl ، حديدوز Fe ، نحاسيك Cu زئبقيك Hg
ثلاثية	فوسفور P ، نيتروجين N ، ألمنيوم Al ، كروم Cr ، حديديك Fe
رباعية	كربون C ، كبريت S ، سليكون Si
خماسية	فوسفور P ، نيتروجين N
سداسية	كبريت S

المجموعات الذرية :

إذا سمعت باسم كربونات الصوديوم أو نترات فهل يوجد عنصراً اسمه كربونات أو نترات أو كبريتات في الحقيقة أن هذه الأسماء أسماء لمجموعات ذرية توجد في المركبات الكيميائية ولا توجد منفردة في الطبيعة والمجموعات الذرية هي مجوعة ذرات العناصر مرتبطة مع بعضها وتعمل عمل الذرة الواحدة أي تدخل في التفاعلات الكيميائية .

وفيما يلي أهم المجموعات الذرية وصيغها وتكافؤها :-

كيف تكتب الصيغ :

لابد من معرفة رموز العناصر والمجموعات الذرية وتكافؤاتها:-

مركب يتكون من عنصرين ما يوضع تكافؤ العنصر الأول تحت الثاني والعكس.

إذا كان العنصرين متماثلين في التكافؤ فإن المركب يتكون من ذرة من الأول وذرة من الثاني .

مركب يتكون من عنصر ومجموعة ذرية متساويان في التكافؤ.

عندما يختلف التكافؤ يوضع تكافؤ المجموعة تحت العنصر وتوضح المجموعة بين قوسين ويوضع تكافؤ العنصر تحت المجموعة .

كتابة المعادلات الكيمائية :

لابد من معرفة المواد المتفاعلة والناتجة ورموز العناصر وجميع المركبات .

مثال: هيدروجين + أوكسجين ← ماء

المبادئ الأساسية للعمل في مختبرات الكيمياء

إن إحدى المبادئ الأساسية للعمل في مختبرات الكيمياء ، هو:

* أن يعمل كل طالب منفرد؛ فكل طالب هو كيان قائم بذاته، يتحمل مسئولية عمله ويثاب عليه أو يعاقب.

* يمكن تقسيم العمل إلى مجموعات متعاونة تتعود على العمل التعاوني المشترك و تحل مشكلة الأدوات والمعامل.

* والمسؤولون في المختبر هم الأشخاص الذين بمقدرتهم تقديم المساعدة في حالة الحاجة لها وليس الطالب المجاور .

وبشكل عام وحتى تتحقق الفائدة من العمل في المختبر، يجب الانتباه إلى ما يلي :

يجب دراسة العمل ألمخبري المقرر وفهمه قبل القدوم إلى المختبر ، ومن ذلك فهم المبادئ النظرية للتجربة، وطريقة عملها، وكذلك الإجابة على الأسئلة التي لا تتطلب الإجابة عليها إجراء التجربة .

من المهم أن يعرف الطلبة جميع احتياجات الأمن والسلامة في العمل المختبري، وهذا ما سنتعلمه في الأسبوع الأول.

إن الاستخدام الصحيح للأدوات المخبرية هو أحد أسباب نجاح العمل المخبري وهذا هو موضوع تجربة المختبر الثانية، وفي العادة يتولى مشرفو المختبر توضيح ذلك في حينه.

يجب تدوين المشاهدات والنتائج بدقة وكما تراها في كل التجارب أولاً بأول، وتسجيل الملاحظات وإجراء الحسابات والإجابة على الأسئلة حسب.

ترتيب ورودها .

ويجب التأكيد على حقيقة أن العمل في المختبر ليس عملاً يدوياً وحسب، وليس عملاً ذهنياً صرفاً ، وإنما هو مزيج من العمل اليدوي والذهني، وإذا لم يكن الأمر كذلك ، فلا يمكن تحقيق أي من أهداف العمل في المختبر.

احتياطات السلامة في المختبر :

يتضمن العمل في المختبر التعامل مع العديد من الأدوات الزجاجية والمواد الكيميائية وبعض هذه المواد قد يكون خطراً إذا أسيء استعماله وبمعرفة الطالب لما يقوم به، وبالانتباه لاحتياطات السلامة، وبإتباع إرشادات المشرفين، فإن المختبر يصبح مكاناً آمنا للعمل والتعلم.

بعض احتياطات السلامة:

استخدام النظارات الواقية إذا توافرت والنظارات الطبية قد تفي بهذا الغرض .

لحماية الملابس والجسم ينصح الطالب باستعمال معطف المختبر الخاص طيلة وجوده في المختبر.

على كل طالب معرفة أماكن أدوات إطفاء الحريق وطريقة استعمالها بشكل صحيح ، وأماكن غسل العينين والجسم في حالة تلوثها بالمواد الكيميائية.

في حالة إصابة الجسم بأي من الحوامض أو القواعد أو غيرها من المواد الكيميائية يجب غسل مكان الإصابة بالماء البارد مباشرة ثم طلب المساعدة من مشرف المختبر .

يمنع منعاً باتاً الأكل والشرب في المختبر لأن كميات صغيرة جداً من بعض المواد الكيميائية قد تكون سامة جد وهي مميتة أحياناً .

يمنع القيام بأية تجارب خارج أوقات المختبر. ولا يسمح بالعمل في أي حال إذا لم يكن أحد من مشرفي المختبر موجوداً .

لا تقم بإجراء أية تجربة لم تطلب منك، إذ أن بعض المواد الكيميائية البسيطة قد تؤدي إلى انفجارات أو حرائق إذا سيء استعمالها أو إذا خلطت مع بعضها.

لا تستنشق الغازات مباشرة إلا إذا طلب منك ذلك مباشرة، فبعض الغازات سامة جداً وكذلك يمنع تذوق أية مادة كيميائية إلا إذا طلب منك ذلك فمعظم الموارد الكيميائية سامة.

يجب الانتباه عند خلط السوائل وخاصة الحوامض مع الماء.

يجب عدم تسخين المواد القابلة للاشتعال كالكحول والأسيتون باستعمال اللهب مباشرة بل باستعمال حمام مائي وفي هذه الحالة يجب اتخاذ الاحتياطات اللازمة لتجنب اشتعال هذه المواد .

وكذلك يجب الحذر عند تسخين السوائل لتجنب غليان السائل وتكون بخاره مما قد يؤدي إلى وصول السائل للوجه ولبقية الجسم.

يجب اتخاذ الاحتياطات عند استخدام الأدوات الزجاجية وخاصة عند استعمال الأنابيب الزجاجية لتجنب الجروح الناتجة عن سوء استعمالها وخاصة في حالة تكسر الزجاج.

بعض التعليمات العامة في المختبر:

كما ذكرنا سابقا فإن التحضير المسبق ضروري لنجاح العمل في المختبر ولا بد من استيعاب المبادئ العامة للتجربة قبل البدء بإجرائها.

إن المحافظة على نظافة مكان العمل ضرورية لإ نجاح العمل في المختبر لذا يجب إبقاء سطح طاولة المختبر نظيفاً دائماً ويجب التأكد من ذلك قبل مغادرة المختبر ويجب كذلك إعادة جميع المواد الكيميائية إلى أماكنها الأصلية بعد الانتهاء من استعمالها كما يجب إلقاء جميع النفايات الصلبة في صندوق المهملات

وتجنب إلقاء عيدان الثقاب والورق وقطع الزجاج المكسور في المغاسل اما المحاليل والسوائل المختلطة في الماء فإن التخلص منها يكون بسكبها في المغاسل واتباع بكمية وافرة من الماء إذا لم تكن هذه المواد خطرة على البيئة أما في حالة المواد الخطرة أو المواد غير الذائية في الماء فيجب تجميعها في أوعية خاصة بها لذا يجب الانتباه إلى تعليمات حول ذلك .

يجب غسل جميع الأدوات بالصابون والماء العادي ثم شطفها بالماء المقطر قبل مغادرة المختبر حتى تكون جاهزة لمجموعة المختبر التالية .

تذكر أن القوارير المحتوية على المواد الكيميائية التي تجدها على الرف أمامك هي لاستعمال جميع الطلبة المشاركين لك في الطاولة لذلك يجب عدم ترك هذه القوارير أمامك بل يجب أخذ الكمية المطلوبة وإعادة هذه القوارير مباشرة إلى مكانها الأصلى على الرف كما يجب عدم إعادة المواد الكيميائية الفائضة عن الحاجة إلى القوارير الأصلية في أي حال من الأحوال لأن هذا يؤدي إلى تلوث جميع محتويات هذه القوارير ويجب استشارة مشرف المختبر في كيفية التخلص منها .

تأكد من الأسماء المكتوبة على الأوعية المحتوية على المواد الكيميائية قبل استعمالها لأن استخدام مادة كيميائية غير تلك المطلوبه لا يؤدي إلى عدم نجاح التجربة فحسب بل قد يؤدي إلى بعض المخاطر كذلك .لا تدخل القطارة أو الماصة إلى الأوعية الزجاجية المحتوية على المحاليل أو المواد السائلة ويمكن نقل قسم من المحلول أو المادة السائلة إلى دورق أو كأس وبعد ذلك يمكن نقل المادة المطلوبة باستخدام القطارة أو الماصة . لا تضع سدادات الأوعية الزجاجية على سطح الطاولة لأن هذا قد يؤدي إلى تلوث المواد الموجودة في تلك الأوعية .

قبل القدوم إلى المختبر يجب على الطالب عمل ما يلي :

1- اصطحاب كتاب التجارب أو أية مراجع تتعلق بالتجربة .

2- قراءة التجربة بتمعن .

3- إحضار المواد التالية إلى المختبر :منشفة صغيرة لليد، إسفنجة، مسحوق صابون أو صابون سائل، معطف مختبر، نظارة واقية، قفاز مطاطي.

التجـربة رقم: (1)

عنوان التجـربة : تفاعلات الأيونات الفلزية للسلسلة الإنتقالية الأولى:

Reactions of the Metal Ions of the First Transition Series

الهدف من التجربة :

يتوقع بعد انتهاء التجربة ان يكون الطالب قادراً على :

تعريف العناصر الإنتقالية. والتمييز بينها وبين العناصر الغير انتقالية .

إعطاء فكرة عن كيمياء الأيونات الفلزية للسلسلة الانتقالية الأولى من خلال إجراء بعض التفاعلات لهذه الأيونات مع مجموعة من الكواشف.

أن يفسر سهولة أكسدة أيون حديد II الى أيون حديد III وصعوبة ذلك فى أيون المنجنيز.

أن يحدد حالات التأكسد للعناصر.

كما أنها تنمي لدى الطالب مهارة الملاحظة والتفكير .

تحتل العناصر الانتقالية المنطقة الوسطى في الجدول الدوري بين عناصر تحت المستوى (S) وعناصر تحت المستوى (p) و تعتبر العناصر الانتقالية من أكثر العناصر استخداما في حياتنا اليومية .

العنصر الانتقالي:هو العنصر الذي يقابله ملئ المستوى الفرعي (d أو f) ويكون غير مشبع بالإلكترونات سواء بحالته الذرية أو في مركباته.

وتنقسم العناصر الانتقالية إلى قسمين رئيسيين:

1 - العناصر الانتقالية الرئيسية أو عناصر تحت المستوى (d)

2 - العناصر الانتقالية الداخلية. أو عناصر تحت المستوى (f)

وكما أمكن تقسيم عناصر تحت المستوى d إلى مجموعات رأسية أمكن أيضاً تقسيمها إلى ثلاث سلاسل :

1- السلسلة الانتقالية الأولى:

حيث أنه في هذه السلسلة بزيادة العدد الذري يتتابعفيها امتلاء تحت المستوى 3d وتقع في الدورة الرابعة بعد الكالسيوم وتشمل عشرة عناصر تبدأ بالسكانديوم وتنتهي بعنصر الخارصين.

2- السلسلة الانتقاليةالثانية:

بزيادة العدد الذري يتتابع فيها امتلاء تحت المستوى 4d وتقعب الدورة الخامسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ بعنصر الأيتريوم و تنتهي بعنصر الكادميوم.

3- السلسلة الانتقالية الثالثة:

وفيها بزيادة العدد الذري يتتابع امتلاءتحت المستوى 5d و تقع بالدورة السادسة وتشمل عشرة عناصر تبدأ باللانثانيوم وتنتهيب الزئبق .

ونظراً لامتلاكها المدار d فإنها تتميز بتكوين العديد من المتراكبات (المعقدات).

ملاحظة:

سيتم إجراء هذه التجربة خلا ل أسبوعين الجزء الأول منها حالياً والجزء الثاني في الأسبوع القادم. بحيث يتضمن الجزء الأول على محاليل الأملاح المائية للأربعة الأيونات الأولى من الجدول التالي :

متطلبات التجربة:Requirements

1 – المواد الكيميائية :

أ - محاليل مائية لأملاح الأيونات التالية :

Mn(II)	Ti(IV)	Ni(II)
Fe(II)	V(V)	Cu(II)
Cr(III)	Co(II)	Zn(II)

ب – الكواشف التالية :

- محلول هيدروكسيد الصوديوم NaOH10%.

- محلول مائي لــ NH_3 20%.

- حمض هيدروكلوريك مركز (HCl - Conc) .

- حمض كبريتيك مخفف (H_2SO_4 - dill) .

- محلول فوق اكسيد الهيدروجين H_2O_2 3%.

2– الأجهزة والأدوات:

- أنبوبة اختبار عدد 9 مع لواصق .

- ماسك أنبوبة اختبار.

- مصباح لهب بنزين.

- ورق دوار الشمس (حمراء – زرقاء).

تحذيــر :

يجب التعامل بحذر مع الأحماض المركزة وكذلك عند تسخين المحلول في الأنبوبة لا تدع فوهتها باتجاه زميلك.

احتياطات الأمان :

1- هيدروكسيد الصوديوم NaOH10% : مادة هيدروكسيد الصوديوم عبارة عن حبيبات ذات لون أبيض في الحالة النقية . ومحلولها المخفف شفاف. وهي من المواد الضارة والآكلة . وتسبب الحروق عندما تكون مركزة. لذا ينبغي التعامل معها بحذر , وارتداء القفازات ونظارة العين للوقاية .

2 - محلول مائي لــ NH3 20% : تعتبر الأمونيا غير المائية (المركزة) مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسى. وفى حالة ما يكون التركيز 100 جزء فى المليون تتسبب فى حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس. وفي حالتها المخففة تكون أقل خطورة.

3 - حمض هيدروكلوريك مركز (Conc - HCl) : الحمض المركز من المواد الخطرة ويتسبب في تصاعد أبخرة وغاز كلوريد الهيدروجين والكلور الذي يسبب الاختناق والتهاب القصبة الهوائية. والمحلول المركز منه آكل ومتلف للجلد والملابس . لذا يجب لبس القفازات ولا تسمح له بملامسة الجلد .

3 - حمض كبريتيك مخفف (dill - H_2SO_4): عبارة عن سائل شفاف والمركز منه غليظ القوام وهو من المواد الخطرة جداً. لأن المحلول المركز منه آكل ومتلف للجلد والملابس. لذا يجب لبس القفازات ولا تسمح له بملامسة الجلد .

4 - محلول فوق الهيدروجين اكسيد 3% H_2O_2 :المحاليل المركزة من فوق أكسيد الهيدروجين يمكن أن تتسبب فى إحداث حروق لو تركت على الجلد .

طريقة العمل : Procedure

سوف تستلم عينات من المحاليل المائية للأيونات المدونة أعلاه حيث يتم إجراء التفاعل بين كل واحدة منها وكل كاشف بحسب الخطوات التالية :

1- إضافة 4 قطرات من NaOH لكل أيون مع التسخين .

2- إضافة قطرة من المحلول المائي لـ NH_3 20% لكل أيون مع زيادة معقولة .

3- إضافة 5 قطرات من حمض HCl المركز لكل أيون مع التخفيف بالماء.

4- إضافة 4 قطرات من حمض 2M H_2SO_4 المخفف لكل أيون ثم أضف بضع قطرات من 3% H_2O_2.

فكر بأن: كل خطوة من الخطوات السابقة مكونة من جزأين على سبيل المثال :

الخطوة الأولى (1) الجزء الأول منها: هو إضافة 4 قطرات من NaOHلكل أيون .

الجزء الثاني منها : هو التسخين.

الخطوة الثانية (2) الجزء الأول منها : هو إضافة قطرة من المحلول المائي لـ NH3 لكل أيون.

الجزء الثاني منها: هو ملاحظة الإضافة الزائدة من الكاشف... إلخ.

سجل ملاحظاتك في جدول كما بالشكل التالي :

جدول الملاحظات والنتائج :يتم نسخ هذه النماذج وتعبئتها ومن ثم تسليمها لمدرس المقرر.

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Mn(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH3	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H2SO4	-1	
	H2O2	-2	

من خلال نتائج التجربة في الجدول أكتب بقية معادلات التفاعل كما في المثال التالي:

$Mn^{+2}(aq) + 2NH_3(aq) + 2H_2O(l) \longrightarrow Mn(OH)_2(s)$

(pale pink) + $2\ NH_4^{+1}(aq)$

....

....

....

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Fe(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH_3	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H_2SO_4 H_2O_2	-1	
		-2	

أكتب بقية معادلات التفاعل كما في المثال التالي:

$Fe^{+2}(aq) + 3NH_3(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow Fe(OH)_3(s)$

$(red\text{-}brown) + NH_4^{+1}(aq)$

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Cr (III)	NaOH	-1	
		-2	
	NH3	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H2SO4	-1	
	H2O2	-2	

أكتب بقية :

$$Cr^{+3}(aq) + 3NH_3(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow Cr(OH)_3(s)\ (green) + 3NH_4^{+1}(aq)$$

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Ti(IV)	NaOH	-1	
		-2	
	NH3	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H2SO4	-1	
	H2O2	-2	

أكتب معادلات التفاعل:

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
V(V)	NaOH	-1	
		-2	
	NH3	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H2SO4	-1	
	H2O2	-2	

أكتب معادلات التفاعل لأيون الفناديوم :

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Co(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH_3	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H_2SO_4	-1	
	H_2O_2	-2	

اكتب معادلات التفاعل لأيون الكوبلت :

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Zn(II)	NaOH	1-	
		2-	
	NH_3	1-	
		2-	
	HCl	1-	
		2-	
	H_2SO_4	1-	
	H_2O_2	2-	

اكتب معادلات التفاعل:

....

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
$Cu(II)$	$NaOH$	1-	
		2-	
	NH_3	1-	
		2-	
	HCl	1-	
		2-	
	H_2SO_4	1-	
	H_2O_2	2-	

اكتب معادلات التفاعل لأيون النحاس :

....

....

....

الأيون	الكاشف المضاف	المشاهدة	الاستنتاج
Ni(II)	NaOH	-1	
		-2	
	NH3	-1	
		-2	
	HCl	-1	
		-2	
	H2SO4 H2O2	-1	
		-2	

أكتب معادلات التفاعل :

....

....

المناقشة : Questions

علل من السهل أكسدة أكسيد الحديد(II) إلى أكسيد الحديد (III) ولا يمكن أكسدة المنجنيز (II) إلى أكسيد المنجنيز (III) .

....

....

....

كيف يمكن الكشف عن الأيونات التالية مع كتابة معادلات التفاعل :

Cu^{++} و Fe^{++} و Fe^{+++}

....

....

....

التجـربة رقم : (2)

عنـوان التجـربة : تكوين أيون معقد بطريقة جوب

COMPLEX ION COMPOSITION BY JOB'S METHOD

الهدف من التجربة :Aim

تهدف هذه التجربة الى إكساب الطالب مهارة تحضير بعض المركبات المخلبية التي تتميز بها مجموعة العناصر الانتقالية. وكذلك إعطاء الطالب فكرة عن ثوابتتكوين المعقدات ودورها في ثبات واستقرارية المعقد . بالإضافة الي اكساب الطالب مهارة استخدام الأجهزة الطيفية في تحديد خواص المركبات.

يكون أيون النيكل Ni (II) في المحلول المائي معقدات مع المركب العضوي. 1و2- ثنائي أمينو إيثان والذييدعى بـ(إيثلين ثنائي الأمين ويرمز له اختصاراً بـ en). (1,2-diaminoethane (ethylenediamine وهو ليجند ثنائي السن ويرتبط بايون الذرة المركزية من خلال ذرتي النيتروجين الواهبتين للإلكترونات ليكون حلقة خماسية مستقرة , ويحل محل جزيئتين من الماء في المعقدات المتميئة أي انه يعمل كمركب مخلبي وذلك حسب المعادلات التالية :

$$[Ni(H_2O)_6]^{2+} + en \xrightarrow{k_1} [Ni(H_2O)_4(en)]^{2+} + 2H_2O$$

$$[Ni(H_2O)_4(en)]^{2+} + en \xrightarrow{k_2} [Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+} + 2H_2O$$

$$[Ni(H_2O)_2(en)_2]^{2+} + en \xrightarrow{k_3} [Ni(en)_3]^{2+} + 2H_2O$$

* الرمز en اختصار لــ

1,2-diaminoethane (ethylenediamine) أكتب الصيغة التركيبية له ؟

* الرموز k1وk2 وk3 تشير إلى ثوابت تكوين المعقد

والقيم النسبية لـk1 وk2 وk3 ستحدد الأجزاء النسبية للمعقدات :

1 – إذا كانت k1 >>>k2 >>>k3 فإن إضافة الليكاند ستؤدي إلى تكوين [Nien3]

2+

2– إذا كانت k1 >>>k2>>>k3 فإن كل المعقدات الأربعة (أو الثلاثة تعتمد على القيمة المطلقة للثابت) ستكون مشاركة بكميات ملحوظة عند التوازن, تطبيق طريقة جوب محدودة وتقتصر على الحالات التي يكون فيها مرحلة واحدة فقط هي السائدة

.

وفي هذه الطريقة فإن التركيز المولاري الكلي لأيون النيكل(II) ، بالإضافة إلى الليكاند يبقى ثابت. والنسبة تختلف من الصفر إلى ما لا نهاية. ففي البداية في المحلول الخالي من أيون النيكل(II) بمعنى أن (النسبة = صفر) حيث لا يوجد معقد وبالتالي فإن امتصاصية المحلول لايكون سببها هو ثنائي أمينو إيثان (diaminoethane) فقط

.

وعندما يزداد تركيز النيكل (II) ستزداد الامتصاصية (نتيجة تكون المعقد) إلى أن تصبح النسبة المولارية للنيكل (II) الى الليكاند مساوية للنسبة في المعقد.

وتبعاً لظروف طريقة جوب بمعنى أن التراكيز المولارية الكلية لكلا الصنفين تكون ثابتة وهذا يمثل أعلى تركيز ممكن للمعقد, حيث أن الزيادة المستمرة لتركيز أيون النيكل (II) (يقابله نقصان مماثل في تركيز الليكاند), وهذا سيسبب نقصان في الامتصاصية إلى أن يصبح المحلول لا يحتوي على الليكاند (النسبة = مالا نهاية) بمعنى أن المحلول له امتصاصية تعود لأيون النيكل (II) وحده فقط .

عند الرسم البياني للإمتصاصية مقابل نسبة التركيز المولاري لأيون النيكل (II) الى الليجند سوف تظهر قمة , حيث أن هذه النسبة تشير الى تكوين المعقد .(*)

* seeSynthesis and Technique in Inorganic Chemistry by R. J. Angelici

متطلبات التجربة:

1 – المواد الكيميائية :

- محلول من (0.4 M)NiSO4 . 6H2O

- محلول ايثيلين ثنائي الأمين (0.4 M)

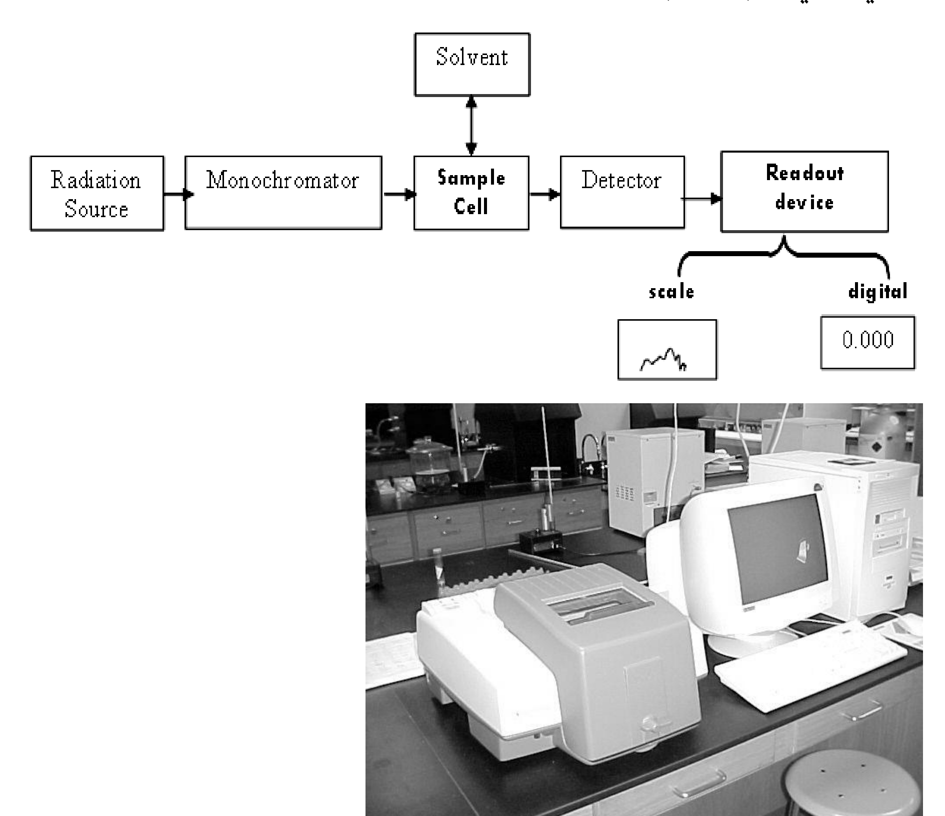
2 – الأدوات والأجهزة :

- دورق قياسي حجم 25 أو 50 مل عدد 9.

- بيكر زجاجي سعة 100 مل.

- جهاز طيف الامتصاص (Spectrophotometer).

- خلية مطياف (Cell) .



شكل توضيحي لمكونات جهاز طيف الامتصاص

اشتراطات الأمان :

1 - $NiSO_4 . 6H_2O$: مركبات النيكل تسبب التهاب وتحسس الجلد , وتعد من المواد المسرطنة التي تصيب الرئة والجيوب الأنفية , وينبغي التعامل مها بحذز .

2- محلول ايثيلين ثنائي الأمين : يعتبر من المواد الكابتة للمناعة, وينبغي ارتداء القفاز عند التعامل معه.

طريقة العمل :

استخدم محاليل من ($NiSO_4 . 6H_2O$(0.4 M و ايثيلين ثنائي الأمين 0.4) M , بحيث يكون الحجم الإجمالي للمحاليل المحضرة (10 ml) والتي يكون فيها الكسر المولي للإيثيلين ثنائي الأمين(X) يساوي 0.3 , 0.4 , 0.5 , 0.6 , 0.7 , 0.8 , 0.9 , 0.0 ,مل.

حدد الامتصاصية لكل محلول عند الاطوال الموجية التالية :

530, 545, 578, 622 and 640 nm

وباستخدام الرسم البياني المناسب للإمتصاصية مقابل نسبة التركيز المولاري لأيون النيكل (II) إلى الليجند سوف تظهر قمة , حيث أن هذه النسبة تشير إلى تكوين المعقد،والتي من خلالها نحصل على الصيغة المحتملة لتحديد العناصر السائدة الموجودة في محاليل النيكل (II) -1،2 ثنائي أمينوإيثان (إيثيلين ثنائي الأمين)

الرسم البياني:

الامتصاصية ______________________ تركيز أيون النيكل	

المناقشة :

1 - أكتب الصيغ التركيبية للنتائج الثلاثة المحتملة من تفاعل إيثيلين ثنائي الأمين مع $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$.

2- ماذا يشبه شكل طيف امتصاص الليجند , ايثيلين ثنائي الأمين في المنطقة المرئية التي استخدمتها في هذه التجربة؟ أشر إلى قمة الامتصاص التي استخدمتها في هذه التجربة للأصناف الخاصة في النظام .

3- ماذا يحدث أذا كانت قيم k_2 وk_3 أكبر من قيمة k_1 ؟ هل بالامكان استخدام طريقة جوب في هذه الحالة ؟

4- من التغيرات الملحوظة في طيف الامتصاص ومعرفة المعقدات الموجودة في المحاليل ماذا يمكن ان نقول حول القوة النسبية لمجال الليجند en و H_2O ؟

5- عرف الكسر المولي ؟

التجـربة رقم : (3)

عنـوان التجـربة: تحضير أيزومري (سيز, ترانس) لمعقد :

ثنائي أوكزالاتو ثنائي الماء كروم (III) البوتاسيوم .

(Cis , Trans) K[Cr(C2O4)2(H2O)2]. xH2O

The synthesis of Isomeric Potassium Dioxalato diaquo Chromate (III)

الهدف من التجربة :

1- تحضير المعقد المذكور أعلاه بصورته الايزوميرية سز , وترانس .

2- أن يفرق الطالب بين الهيئتين سز وترانس بواسطة الاختبار تجريبياً. وكيف يمكنه عزلهما.

وكذلك من خلال كتابة الصيغة التركيبية لهما.

3 - أن يكتسب الطالب مهارة حساب المردود المئوي لناتج التجربة.

ينتمي الكروم إلى عناصر الفصيلة السادسة (VI B) وله البنية الإلكترونية التالية في غلافه الخارجي 3d5 4s1. ويتميز بقدرته على تكوين العديد من المعقدات,منها المعقد الذي نحن بصدد تحضيره وهو ثنائي أوكزالاتوثنائي الماء كروم (III) البوتاسيوم.

والذي يتواجد بصورته الأيزوميرية (سز, وترانس), والذي يرمز له بالصيغة التالية :

Cis- $K [Cr (C_2O_4)_2 (H_2O)_2] .2H_2O$,Trans-$K[Cr (C_2O_4)_2 (H_2O)_2] .3H_2O$

والمعقد الناتج سز يكون بشكل مسحوق (بودرة) ذو لون أخضر غامق و عند وضعه تحت المجهر تجد أنه عبارة عن بلورات لماعة ذات لون أخضر قاتم غير واضحة الشكل .

تجدر بنا الإشارة إلى أنه قد ينتج لدى أي إضافات زائدة من الماء تشكل بعض بلورات من الشكل ترانس للمعقد والذي يحمل الصيغة التالية :

Trans-$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$

ولعزل الشكل سيز عن ترانس في حال وجودهما في حالة توازن في المحلول توضع بلورات من المعقد على ورقة ترشيح مع بضعة نقاط من محلول النشادر والأيزومر سيز يشكل محلولاً أخضراً غامقاً ينتشر على ورقة الترشيح ولا تبقى مادة صلبة أما الأيزومر ترانس فيشكل مادة صلبة بنية تبقى دون ذوبان.

ملاحظة:

هذه التجربة مكونة من جزأين بحيث يتم إجراء الجزء الأول منها حالياً والجزء الثاني في الأسبوع القادم وذلك على النحو التالي:

الجزء الأول من التجربة :

(أ) تحضير الأيزومر - سيز $Cis\text{-}K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2].2H_2O$

متطلبات التجربة أ :

1 – المواد الكيميائية :

- (4g) ثنائي كرومات البوتاسيوم .
- (12g) حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ .
- (20ml) من الكحول الإيثيلي 96% .
- هيدروكسيد أمونيوم مخفف 10% .

2 - الأجهزة والأدوات:

- مضخة ترشيح .
- بودقة تبخير ذات قطر (15 cm) .
- زجاجة ساعة .
- كأس زجاجي بحجم (300ml) .

إشتراطات السلامة والأمان :

1 - ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$: من المواد السامة . والمسببة للتآكل , والمؤكسدة وينبغي التعامل معها بحذر.

2 – حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ : من الأحماض الضعيفة ويعتبر من المواد الآمنة .

3- الكحول الإيثيلي 96% :الإيثانول مادة قابلة للإشتعال. ولذلك يجب الابتعاد عن مصادر النار واللهب عند التعامل معه .

4- هيدروكسيد أمونيوم مخفف 10% :تعتبر الأمونيا غير المائية مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسى. وفى حالة ما يكون التركيز 100 جزء فى المليون تتسبب فى حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس . وفي حالتها المخففة تكون أقل خطورة.

طريقة العمل (أ) :

حضر مزيج من بودرة ثنائي كرومات البوتاسيوم (4g) وحمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ (12g) وضع مزيج البودرة في بودقة تبخير ذات قطر (15 cm) .

ضع قطرة واحدة من الماء إلى المزيج تحت ضغط منخفض قليلاً وغطي البودقة بزجاجة ساعة .

بعد فترة استقرار قصيرة يبدأ التفاعل وبعد لحظات يصبح شديد مع ظهور بخار وغاز ثاني أكسيد الكربون.

تجنب تحول الناتج إلى محلول لمنع حصول التوازن بين مزيج أيزومرات السز والترانس.

ناتج هذا التفاعل يكون سائل لزج أرجواني اللون وعند إضافة (20ml) من الكحول إليه مع التحريك المستمر يتحول إلى مادة صلبة.

إذا كان التصلب بطيئاً أرمي السائل (الكحول) واستخدم كمية أخرى من الكحول وكرر العملية إلى أن يتحول الناتج كله إلى مادة صلبة .

رشح, ثم جفف باستخدام المضخة وسجل الناتج.

احتفظ بالناتج ليتم اختبار نقاوته .

اختبار نقاوة الأيزومرات :

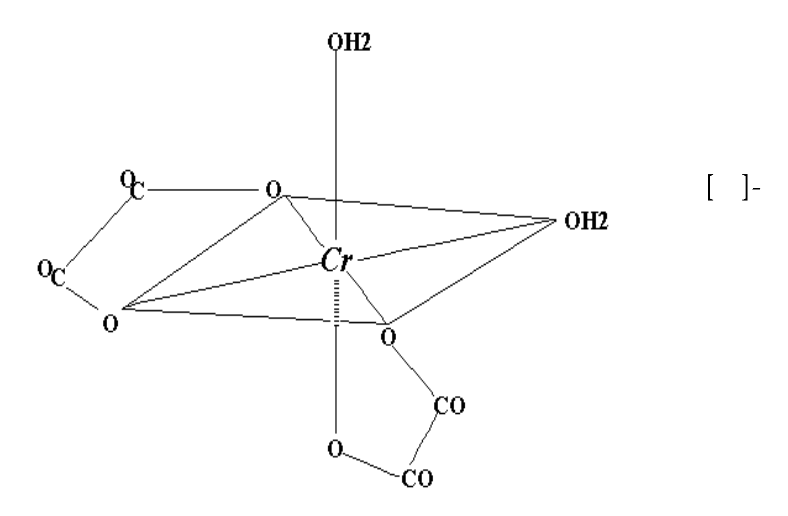
ضع قليلاً من بلورات المعقد (أ) سيز على ورقة الترشيح وأضف إليه قطرات قليلة من المحلول المائي للأمونيا المخففة .

أيزومر سز يكون بسرعة محلول أخضر غامق والذي ينتشر فوق ورقة الترشيح ولا تبقى أي مادة صلبة.

أيزومر الترانس يكون مادة صلبة ذات لون بني فاتح والتي تبقى غير ذائبة .

هذه التغيرات سببها تكوين أيونات سز وترانس لثنائي أوكزالات أيونات الكروم (III) سداسية التميؤ .

والمعقد المدروس سيز له البنية الفراغية التالية :



حساب المردود :

بداية نكتب معادلة التفاعل :

$K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow 2K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2] .2H_2O + 6CO_2$

و التي يتم موازنتها بطريقة (الأيون – الكترون) كما يلي :

$[Cr_2O_7]^{2-} + 6e^- + 14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7H_2O$

$3\times C_2O_4^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$

$Cr_2O_7^{2-} + 3C_2O_4^{2-} + 14 H^+ \rightarrow 2 Cr^{3+} + 7H_2O + 6 CO_2$

$K_2Cr_2O_7 + 7H_2C_2O_4 + H_2O \rightarrow 2K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]2H_2O + 6CO_2$

Mwt 246 gm 692 gm

4 gm X gm

X = …………gm

الوزن العملي (The experimental wt) = ... جم

إذاً : المردود المئوي = (الوزن العملي / الوزن النظري) x 100

= ....

الجزء الثاني من التجربة :

(ب) تحضير ترنس- أيزومر -Trans

$K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2].3H_2O$

متطلبات التجربة :

1 – المواد الكيميائية :

- (12g) من حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ.
- ثنائي كرومات البوتاسيوم (4g).
- ايثانول .

2 - الأجهزة والأدوات :

- مضخة ترشيح .
- بودقة تبخير ذات قطر (15 cm).
- زجاجة ساعة.
- موقد لهب بنزين.
- كأس بحجم (300ml).
- قمع بوخنر.
- ورق ترشيح .

طريقة العمل (ب) :

أذب (12g) من حمض الأوكزاليك ثنائي التميؤ في أقل كمية من الماء المغلي 6 مل.

ضع الخليط في كأس بحجم (300ml)على الأقل حيث أن التفاعل الناتج شديد.

أضف كميات قليلة من محلول ثنائي كرومات البوتاسيوم (4g) مذابة في أقل كمية من الماء الساخن, غطي البيكر بزجاجة ساعة خلال فترة التفاعل .

بخر المحلول إلى نصف كميته الأصلية ثم أترك المحلول يتبخر في درجة حرارة الغرفةإلى أن يصبح حجم المحلول ثلث الحجم الأصلي

رشح البلورات ثم اغسلها بالماء البارد والكحول ثم سجل الناتج وأحسب النسبة المئوية بالنسبة للكروم .

لا نتوقع الحصول على نسبة عالية من الناتج بسبب فصل جزء من الناتج.

لاحظ أنه يوجد توازن في المحلول بين أزومرات سز وترانس ولكن الذوبانية الضعيفة لايزومرات الترانس هي السبب في ترسيبه قبل السز.

تجنب التبخير المفرط,بعبارة أخرى أن الناتج قد يتلوث بأيزومرات السز عند التبخير المفرط .

التجربة رقم : (4)

عنوان التجربة :

أيزومرات الارتباط: كلوريد نايتريتوبنتا أمين الكوبلت (III) وكلوريد نايترو بنتا أمين الكوبلت (III) .

Linkage Isomers: Nitritopentamminecobalt(III) Chloride

and Nitropentammine- cobalt(III) Chloride

الهدف من التجربة :

أن يتعرف الطالب على الخواص الهامة للعناصر التالية :

Co و N و O و Cl .

إضافة الى إكساب الطالب بعض المهارات العلمية والعملية والمتمثلة فيما يلي :

خبرة في التحضير الكلاسيكي المتسلسل للمعقد التناسقي حيث يمّكن من استخدام الليكندات الخاملة والنشطة والتحكم بها من خلال تأثير الترانس.

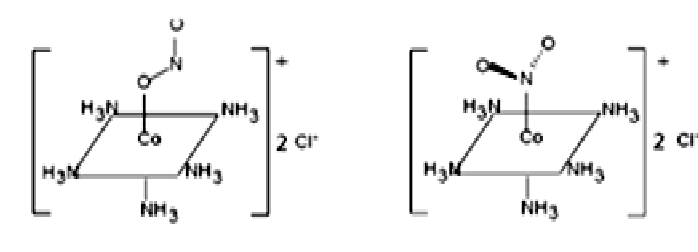
فهم الأيزومرات الترابطية (Linkage Isomers) والسبب الذي يجعلها تسبب تداخلات كثيرة كانت موجودة قبل نظرية ورنر.

خبرة في استخدام طيف الأشعة فوق الحمراء للتفرقة بين الأيزومرات الترابطية.

4- استخدام أسلوب المناقشة الجماعية والعمل في إطار مجموعات لتفسير نظرية حزم طيف الأشعة فوق الحمراء في الجزيئات الصغيرة المتناسقة.

هناك أنواع معينة من الأيزومرات لا تستطيع معرفتها بواسطة الطرق التقليدية المستخدمة من قبل جورجنسن وورنر من خلال دراستهم الطويلة لنظرية التناسق , وغالباً هذه الايزومرات يمكن تقديرها فقط من خلال الطرق الطيفية والتركيبية على الرغم من احتوائها على مواقع ارتباط حقيقية. مثال على هذه الظاهرة الربط الايزوميري لليكاند النتريت -NO2 حيث يمتلك هذا الأيون زوج واحد من الالكترونات على ذرتي الأوكسجين والنيتروجين ويستطيع التناسق مع الفلزات من خلال هاتين الذرتين .

بالنسبة للفلزات ذات الإعاقة المتوسطة كلا الشكلين التناسقيين قد يكون موجود لنفس الجزء من الفلز والتراكيب لكلا المعقدين المحضرة في هذا المختبر موضحة في الشكل التالي .



Nitrito isomer   Nitro isomer

شكل : توضيحي ثلاثي الأبعاد للأيزومرات الترابطية المحضرة في هذه التجربة

ملاحظة :

تتكون هذه التجربة من ثلاثة أجزاء وسوف يتم إنجازها خلال ثلاث جلسات مختبريةعلى مدار ثلاثة أسابيع ذلك حسب التقسيم التالي :

متطلبات التجربة : الجزء الأول تحضير $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$:

1 – المواد الكيميائية :

(8g) من $[CoCl_2].6H_2O$

(25g) من NH_4Cl

(50ml) من الأمونيا المركزة

30% (5ml) من H_2O_2 قطرة قطرة .

ثلاث مرات (75ml) من .(12M HCl)

(100ml) من 3M HCl.

(10ml) من الماء البارد المثلج .

(10ml)أسيتون .

(300ml) من 2M من الأمونيا المائية

2 – الأجهزة والأدوات :

بوتقة تبخير (Evaporating dish)

محرك مغناطيسي .

حمام بخاري .

ساحبة الغازات (دولاب غازات) .

بيكر سعة (250ml) .

بيكر سعة (600ml) ,

كأس سعة (1L)

قمع بخنر .

ورق ترشيح .

ثرموميتر .

مجفف زجاجي يحتوي على مادة KOH .

اشتراطات السلامة والأمان :

1- الأمونيا المركزة :

تعتبر الأمونيا غير المائية مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسى. وفى حالة ما يكون التركيز 100 جزء فى المليون تتسبب فى حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس . وفي حالتها المخففة تكون اقل خطورة.

2 - H_2O_2: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

3 - (12M HCl):سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

4 - أسيتون: من المواد سريعة الاشتعال. ويجب الابتعاد عن اللهب عند استخدامه .

طريقة العمل :

الجزء الأول: تحضير $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$:

1- أذب (8g) من $CoCl_2.6H_2O$ في (10ml) من الماء وأضف هذا المحلول في دورق تبخير يحتوي على (25g) من NH_4Cl في (50ml) من الأمونيا المركزة ويحرك جيداً باستخدام المحرك المغناطيسي .

2-أضف إلى المحلول المخلوط حوالي30% (5ml) من H_2O_2 قطرة قطرة(في هذه النقطة يجب أن يكون لون المحلول بني بلون الشكولاته) .

3- بعد إضافة البيروكسيد ضع بودقة التبخير في حمام بخاري في داخل ساحبة الغازات ثم سخن مع التحريك بين فترة وأخرى لمدة 30-15دقيقة مع عدم تجفيف المحلول .

4- الخليط سيكون سميكاً وبني اللون, أنقل العجينة إلى بيكر بحجم (250ml) يحتوي على (100ml) من 3M HCl وسخن المحلول مع التحريك لمدة 10 دقائق .

5- برد ورشح الراسب باستخدام قمع بخنر وأغسل الراسب ثلاث مرات ب(10ml) من الماء البارد المثلج وثلاث مرات من الأسيتون (10ml) وجفف جيداً .

6- أنقل الراسب (غير النقي) إلى بيكر حجمه (600ml) يحتوي على (300ml) من 2M من الأمونيا المائية ومحرك مغناطيسي كبير .

7- سخن المزيج مع التحريك الثابت إلى 60-50 مo (ليس أعلى) وبعد فترة قصيرة من الزمن يذوب جميع الراسب معطياً محلول بلون أحمر غامق والذي يرشح ساخناً (قمع بخنر) من خلال ورقة ترشيح دقيقة .

8- انقل المحلول إلى داخل كأس حجمه (1L) وسخنه إلى 60-50ْمo وبعد مرور(5) دقائق أضف ثلاث مرات (75ml) من (12M HCl).

9- المحلول يجب أن يحرك بأستمرار بين فترة وأخرى ويحرك بقوة خاصة عند إضافة الحمض والدرجة يجب أن تبقى ثابتة عند 60-50ْمo .

10- استمر بالتسخين والتحريك لمدة 15 دقيقة ثم برد بدرجة حرارة الغرفة ورشح وأغسل الراسب كما شرح مسبقاً .

11- جفف الراسب لعدة أيام بتركه في المجفف الزجاجي الحاوي على مادة KOH .

الجزء الثاني : تحضير كلوريد نتريتو بنتا أمين كوبلت (III) :

متطلبات التجربة:

1 – المواد الكيميائية :

(1.5g) من $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

(50ml) ماء مقطر .

(5ml) من NH_4OH المركزة .

(6M)HCl .

(1.5g) من نتريت الصوديوم .

(10ml) من الكحول 95% .

(10ml) ثنائي أثيل ايثر .

2 – الأجهزة والأدوات :

حمام مائي .

حمام ثلجي

ورق ترشيح .

ورق دوار الشمس حمراء وزرقاء .

اشتراطات السلامة والأمان :

1- NH_4OH مركزة: تعتبر الأمونيا غيرالمائية مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق،والجهاز التنفسى. وفى حالة ما يكون التركيز 100جزء فى المليون تتسبب فى حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس. وفي حالتها المخففة تكون اقل خطورة.

2 - HCl(6M): سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

3 - نتريت الصوديوم $NaNO_2$: من المواد الخطرة, والتي تسبب الحروق عند التعرض لها لفترة طويلة – وينبغي أن يبتعد عن مصادر الحرارة والنار. والمواد القابلة للاشتعال.

4- ايثانول 95%: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

5- ثنائي أثيل ايثر: من المواد سريعة الاشتعال. ويجب الابتعاد عن اللهب عند استخدامه.

طريقة العمل :

الجزء الثاني: تحضير كلوريد نتريتو بنتا أمين كوبلت (III) :

أذب (1.5g) من $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$ في (50ml) من الماء المقطر يحوي (5ml) من NH_4OH المركزة .

سخن لمدة (30) دقيقة فوق حمام مائي (أنتبه بعدم تجزؤ المحلول) ورشح الكميات القليلة من المادة الأولية الغير ذائبة.

تحذير:

من الأخطاء الشائعة التوقف قبل الحصول على محلول مشبع .

الترشيح المبكر للمادة الصلبة (قبل إكمال ترسيبها) يقلل كثيراً من الناتج أو يسبب فشل الخطوة التي تليها.

أضف بحذر (6M)HCl إلى أن يتعادل المحلول (PH=7) عند اختباره بمدى واسع من الـ PH .

برد في حمام ثلجي وأضف (1.5g) من نتريت الصوديوم وأبقيه في الحمام الثلجي لمدة (1-2) ساعة.

رشح وأغسل الراسب بماء مثلج ثم 95% من الكحول وأخيراً بثنائي أثيل ايثر.

أسئلة المناقشة :

أكتب المعادلات الموزونة لجميع الخطوات في الأجزاء 1 و2 لطريقة التحضير .

ما هي المجاميع المشتركة في التراكيب الموجودة في الشكل 1-2 .

أكتب تركيب لويس لأيون النتريت, حدد الزوج الإلكتروني المستخدم في كلا الشكلين التناسقيين .

ما مدى ترددات أشعة IR التي تحتاجها في هذه التجربة ؟ كيف سيميز لنا طيف IR للايزومرين؟ أعطي شرح تشخيصي.

....

الجزء الثالث : تحضير كلوريد نايتروبنتا أمين كوبلت (III) :

متطلبات التجربة:

1- المواد الكيميائية :

(1 g) من $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$.

(10 ml) من حمض HCl المركز

(2ml) من NH_4OH المركزة .

(10ml) من الكحول 95% .

(10ml) ثنائي أثيل ايثر .

2 – الأجهزة والأدوات:

موقد لهب بنزن أو سخان كهربي .

جهاز لقياس درجة انصهار.

جهاز لقياس طيف الــ IR باستخدام قرص KBr .

مصدر أشعة الــ UV .

حمام ثلجي .

ورق ترشيح .

اشتراطات السلامة والأمان :

1- $[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2$:

2- NH_4OH مركزة :تعتبر الأمونيا غير المائية مسببة لالتهابات الجلد، والأعين، والأنف والحلق، والجهاز التنفسى. وفى حالة ما يكون التركيز 100 جزء فى المليون تتسبب فى حدوث إغماء، وإسهال، وعرق، وتوقف التنفس . وفي حالتها المخففة تكون أقل خطورة.

3- HCl مركز: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

4- ايثانول 95%: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

5- ثنائي أثيل ايثر: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة .

طريقة العمل :

الجزء الثالث: تحضير كلوريد نايتروبنتا أمين كوبلت (III) :

أذب (1 g) من $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ في (10ml) من الماء الساخن الحاوي على قطرات قليلة من الأمونيا المركزة .

أضف أثناء التبريد (10 ml) من حمض HCl المركز برد المحلول بهدوء ورشح مادة $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$.

اغسل الناتج ب (5ml) من 95% كحول ثم ثنائي اثيل ايثر وجففه بالهواء بدرجة حرارة الغرفة لعدة ساعات.

التشخيص :

قس درجة انصهار النواتج الثلاثة جميعها واحسب النسبة المئوية للنواتج وقس طيف الــ IR باستخدام قرص KBr .

أيونات الكلوريد لا تعطي علامات الــ IR وحزمة Co-Cl لديها فقط حزمة واسعة ضعيفة .

طيف الكلوروبنتامين المعقد يمكن استخدامه لفصل الحزم بسبب وجود مجموعة النتريت فيها والراجعة إلى ليكندات الأمين .

قارن القيمة الحاصل عليها مع قيم الكتب المرجعية .

دراسة تأثيرات الزمن ,الحرارة والأشعة فوق البنفسجية على العينات الصلبة للايزومرين. هذا يمكن عمله باستخدام أقراص KBr إذا اخذ الحذر الكافي في هذه الحالة.

على سبيل المثال حضر قرصين 2KBr من معقد ONO ومعقد NO2 وبعد الحصول على الطيف الأولي اترك كل واحد على حده في المجفف الزجاجي لمدة أسبوع كامل.

قم بتسخينهما في فرن عند 100م^{o} لعدة ساعات بين القياسات واستمر بهذه الطريقة إلى إن تلاحظ ثبوت الأشكال الطيفية لها بدون أي تغيير .

التعرض لعدة ساعات إلى مصدر أشعة الـ UV شديدة قد نحتاجه لملاحظة التغيرات للأطياف.

ملاحظة :

لكي لا تبدد الورقة لا تطبع كل طيف القياس واستخدم الطيف المتعدد لمقارنة تتابع الطيف على شاشة الحاسوب وأطبع فقط الطيف الواضح أو اجمع عدة أطياف في ورقة واحدة تظهر ظهور واختفاء القمم .

يجب أن تعملهذه الدراسة مع أخذ الحذر الشديد الذي تحدده بوصف تأثير الطرق الثلاث على الأيزومرين, استخدم طيف الــIR لمراقبة التغيرات الطيفية.

ملاحظة :

ليس من الضروري طباعة جميع أطياف الــ IRالمقاسة, على سبيل المثال إذا سخنت العينة سيحصل.

تغير جزئي ثم تعيدها إلى الفرن لفترة أطول وتعيد قياس الطيف في آخر الفترة .

التجـــــربة رقم : (5)

عنـوان التجربة :

تحضير وتحليل طيفي لمعقد بنتان 2-4 دايونيت المجنيز(III)

THE SYNTHESIS AND SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF : A PENTANE -2, 4 -DIONATE COMPLEX OF MANGANESE(III)

Mn(acac)x

الهدف من التجربة :

الهدف من هذه التجربة هو تحضير المعقد ومن ثم تحديد الصيغة التجريبية لمعقد المجنيز (III) مع بنتان 2-4- دايونيت , وكذلك التعرف على هيئة أسيتيل أسيتونيتو -[$C_5H_7O_2$] الذي يشتق من بنتان 2-4- دايونيت (أسيتيل أسيتون , $C_5H_8O_2$) .

تقنية التحليل المستخدمة في هذه التجربة هي طيف UV – المرئي .

الأهداف التعليمية :

عند إتمام هذه التجربة ينبغي أن يكون الطالب قادراً على:

تحضيرمركب المجنييز(III),واستخدام ظروف التفاعل والكواشف بدقة.

تفسير الحالة التأكسدية للمنجنيز,حيث أن(Mn (III في حالة تأكسدية غير مفضلة بعبارة أخرى يكون عادةً عامل مؤكسد (وهو يختزل إلى (Mn (II) ويميل إلى عدم التناسب أو التكافؤ.

استخدام طيف UV - المرئي لتحديد المنجنيز في الناتج .

4- استخدام جهود اختزال قياسية في معرفة الحساسية .

معلومات أساسية:

يعتبر ليجند اسيتايل اسيتون من الليجندات ثنائية السن ويرمز له اختصاراً بـ (acac-) ويرتبط مع أيون الذرة الفلزية المركزية من خلال ذرتي الأكسجين الواهبتين للإلكترونات ويعاني هذا الليجند ظاهرة توتوميرية Toutomerism وهي التغير في الشكل الذي يصاحبه التغير في عدد الذرات وهو ما يميزها عن ظاهرة الايزوميرات أي أنه يوجد بهيئتين أو صيغتين هما : الكيتو, والاينول كما هو موضح أدناه :

CH3-CO-CH2-CO-CH3

CH3-CO-CH=COH-CH3

Keto form Enol form

ومن الخواص المميزة للعناصر الانتقالية امتلاكها عدد من الأعداد التأكسدية فالمنجنيز يوجد في إحدى عشرة حالة تأكسدية مداها من 3- إلى 7+ فحالات التأكسد المنخفضة (1+ ,0 ,1- ,2- ,3-)مستقرة من خلال ارتباطها بليجندات مثل أول أكسيد الكربون, الألكينات والأنظمة الأروماتية.

حالات التأكسد الأكثر شيوعاً للمنجنيز هي 4+ , 2+ و 7+ , ومن معرفة جهود القطب نأخذ فكرة على النوع المختزل أو المؤكسد والذي سيشير إلى الحالة التأكسدية لنظام الفلز الانتقالي .

هذا التحضير يبدأ من ملح المنجنيز (II) , جهد الاختزال القياسي للتفاعل النصفي (1) يساوي (Eo =1.51 V) :

$$e^- + Mn^{+3}(aq) \longrightarrow Mn^{+2}(aq) \text{ --------(1)}$$

وبما إن طاقة التنشيط القياسية تحسب من المعادلة التالية : $\Delta G^o = -nFE^o$,

حيث (n) هو عدد الالكترونات المنتقلة .

و F = 96,485 C mol-1 (فراداي) موجب إذاً إنتاج الـ Mn^{+3} من الــ Mn^{+2} غير تلقائي تحت هذه الظروف, Mn (III) يعتبر بالتالي كحالة تأكسدية والأيون المائي البسيط يميل إلى أن يؤكسد الماء ويعاني اختزال متبادل 0عدم تكافؤ) حسب المعادلة رقم (2) :

$$2Mn^{+3}(aq) + H_2O \longrightarrow 2Mn^{+2}(aq) + 2H^+(aq) + 1/2O_2(g) \text{ ----(2a}$$

$$2Mn^{+3}(aq) + 2H_2O \longrightarrow Mn^{+2}(aq) + 4H^+(aq) + MnO_2(s) \text{ ....(2b)}$$

بالرغم من أن(Mn(III يكون مستقراً باستخدام الظروف الحمضية, بزيادة تركيز الـ Mn^{+2} أو بتكوين المعقد خاصة مع الليكاندات المخلبية مثل أيثاندايويت (اسمه الغير نظامي : والنظامي أوكزالات $[C_2O_4]^{-2}$)

أو بنتان-4,2- دايونيت (واسمه الغير نظامي : أسيتيل أسيتونيتو, -acac). فيمكن أن تحصل الأكسدة باستخدام برمنجنات البوتاسيوم والتي فيما بعد تختزل إلى Mn(III) حسب المعادلة رقم (3) :

$[MnO_4]^{1-} (aq) + 8H^+(aq) + 4e^- \longrightarrow Mn^{+3} (aq) + 4H_2O$ .... (3)

جهد الاختزال القياسي (في الوسط الحمض) للتفاعل رقم (3) هو $E^o = 1.51V$, والذي يكون مطابق بالأساس إلى الجهد القياسي للتفاعل رقم (1) . ومن جمع المعادلتين (1)و(3) يعطي التفاعل الكلي لأكسدة المنجنز $(Mn)^{2+}aq$ بواسطة $(MnO_4)^{-1}aq$ تحت الظروف الحمضية القياسية :

$[MnO_4]^{1-} (aq) + 4Mn^{+2} (aq) + 8H^+ (aq) \longrightarrow 5Mn^{+3} (aq) + 4H_2O$ ...... (4)

بالرغم من إن مجموع إلـ Eo يساوي صفر فأننا نستنتج أنه في الظروف الحمضية القياسية أي (ضغط 1 جو ودرجة حرارة 25مo) , والفعاليات القياسية للكواشف المرسبة عند (pH =0) ,القوى المشتقةْ للمعادلة ΔG^o رقم (4) فعليا يساوي صفر. وهذا يعني أن التفاعل الإنعكاسي يكون في حالة توازن .

تـنبيـه :

بالرغم من حاجتنا إلى جهود الأقطاب المستخدمة للظروف الخاصة فان قيم Eo تعتمد على pH, تركيز ووجود ليكندات المعقدة. وضع هذه التجربة غالباً ما يقرب فقط باستخدام جهود الأكسدة الاختزال بالرغم من إنها بشكل عام شديدة الأهمية في تحديد الحساسية .

التيار المستخدم في التجربة تحت ظروف غير قياسية على سبيل المثال تم استخدام كميات زائدة من بعض الكواشف مثل (بنتان 2-4-دايون, وخلات الصوديوم), وكذلك درجة حرارة التفاعل 60مo بدلا من 25مo بالإضافة إلى أن قيمة الــ pH لمزيج التفاعل أكبر من 7وتحت هذه الظروف يتم إنتاج معقد (Mn(III .

هذا المعقد قد يحلل للمنجنيز بواسطة الأكسدة باستخدام حمض (HIO4) , ويمكن الحصول على الحمض من تحميض بير ايودات البوتاسيوم , والحمض (HIO4) يؤكسد أنظمة Mn+3 و Mn+2 إلى1-[MnO 4] وهو يختزل حسب المعادلة رقم (5):

$$[IO_4]^- (aq) + 2H^+ (aq) + 2e^- \longrightarrow [IO_3]^- (aq) + H_2O \quad ----(5)$$

محاليل البرمنجنات تعطي حزمة امتصاص قوية في الطيف المرئي وبالتالي تكون شديدة اللون, المحاليل المخففة للعديد من العناصر الممتصة تخضع لقانون بير – لامبرت والذي يمكن تمثيله بالعلاقة التالية :

$A= \log10 I0/It= \varepsilon CL$

حيث: Aالامتصاصية , I0 شدة الضوء الساقط, It شدة الضوء المنبعث,ε ثابت المواصفات للعناصر الممتصة ويسمى بمعامل الامتصاص المولاري , L طول المسار .

والرسم البياني للإمتصاصية مقابل الطول الموجي يعرف بالطيف , الامتصاصية ترتبط خطيا بتركيز العناصر الممتصة عندما تكون ε و L ثابتين, هذه العلاقة تقيد عدة عناصر التي تعطينا محاليل مخففة. شدة الشعاع (I0) هي سرعة جريان الطاقة بوحدات جول في الثانية. في هذه التجربة نستخدم النسبة لقيمتين من(I)التي هي كمية محددة. في هذه التجربة سنحصل على مخطط مستقيم A مقابل تركيز الـ- [MnO4]. ومن خلال العناية بدقة تحضير المحاليل سنجد أن هذا الخط يمر بنقطة الأصل.

متطلبات التجربة:

1 – المواد الكيميائية :

5gm[$MnCl_2$]$4H_2O$

13gm من خلات الصوديوم

$5x10^{-3}$ M من برمنجنات البوتاسيوم

فوق اكسيد الهيدروجين

2.5 جم بوتاسيوم بير ايودات

20 مل بروبانول

50 مل حمض نيتريك بتركيز 2 مولار

21 مل من 2و4 دايون (اسيتيل اسيتون)

2 - الأجهزة والأدوات :

ميزان رقمي (0.000)

محرك مغناطيسي

بيكر سعة 600 مل

بيكر سعة 250 مل

سخان أو موقد لهب بنزين

حمام ثلجي - ترمومتر

مضخة ترشيح

قمع بوخنر

ورق ترشيح

دورق عياري سعة 250 مل

عدد 4 دوارق عيارية سعة 50 – 100 مل

جهاز طيف

خلية لجهاز الطيف UV

اشتراطات الأمان :

كلوريد المنجنيز:

مادة مهيجة للجلد والعيون ويتوقع أن يكون طفر ومسرطن , وقد يمتص من قبل الجلد وللحماية ألبس الكفوف والنظارات .

بنتان2-4- دايون (أسيتيل أسيتون) :

ملتهب ومؤذي من خلال الاستنشاق والأكل ويتوقع أن يكون طفر ومسرطن وللحماية ألبس الكفوف والنظارات .

خلات الصوديوم : أقل خطورة .

برمنجنات البوتاسيوم و برمنجنات البوتاسيوم 5*10-3M .

عامل مؤذي ومؤكسد ويلوث ألياف الجلد والمظاهر الخارجية ويتلف المواد الزجاجية ويمكن أزالة التلوث بمعالجة الموقع مباشرة مع بيروكسيد الهيدروجين الحمضية .

بيروكسيد الهيدروجين الحمضية للبرمنجنات : تهيج تبيض ألياف العين والأغشية المخاطية .

بيروايدات البوتاسيوم (KIO4) : عامل مؤكسد مهيج .

طريقة العمل : الجزء الأول :

تحضير معقد المنجنيز :

أذب [5.0g(0.025 mol)] من [$MnCl_2$] $4H_2O$ و(13g) من خلات الصوديوم ثلاثية التميؤ في (200ml) من الماء داخل كأس بحجم (600ml) .

حرك المحلول بمحرك مغناطيسي وأضف ببطء (21ml) من بنتان- 2-4 دايون(أسيتيل أسيتون) .

أثناء ذلك حضر محلول من (1g) من $KMnO_4$ في (50ml) ماء وأضفه الى المحلول الأول .

بعد دقائق قليلة أضف إلى المزيج كميات قليلة مع التحريك محلول من (13g) من خلات الصوديوم الثلاثية التميؤ في (50ml) من الماء .

حرك المزيج وسخن إلى 60°م لمدة (10) دقائق ثم برد الكأس في ماء مثلج بارد ورشح الناتج باستخدام المضخة (قمع بخنر) .

أغسل الناتج بـ (2*50ml) بماء بارد مثلج و(2*10ml) من البروبان .

أترك الناتج ليجف باستخدام المضخة , وسجل الناتج (احسب وزنه ونسبته المئوية بالنسبة لـ ($MnCl_2.4H_2O$).

الحسابات :

لحساب النسبة المئوية للناتج:

الوزن العملي للناتج = ...

الوزن النظري = ...

النسبة المئوية= (الوزن العملي / الوزن النظري) X 100

= ....

طريقة العمل : الجزء الثاني

تحديد المنغنيز في المعقد :

الناتج يجب أن يحتوي فقط على المعقد ليكاند بنتان-2-4 - دايونيت والمنغنيز والصيغة التجريبية المتوقعة هي $Mn(C_5H_7O_2)_x$ حيث x عدد صحيح صغير).

1 - زن بدقة كتلة (35mg) من المعقد الجاف في زجاجة الوزن وأنقله الى كأس سعته (250ml) .

2 - أضف (50ml) من حمض النتريك المخفف (2M) و(2.5g) من بيرايودات البوتاسيوم (KIO_4) .

3 - حرك وسخن المزيج الى الغليان واتركه يغلي لمدة دقيقة واحدة إلى أن يصبح لونه بنفسجي-أرجواني .

4 - برد المزيج الى 90 م0 وأبقي هذه الدرجة لمدة 10 دقائق أترك المزيج ليبرد الى 60-80 ْم0 وأبقي هذا المدى من الحرارة لمدة أكثر من 10 دقائق أستمر بالتبريد وتأكد من ذوبان المعقد ,وان المحلول أصبح متجانس .

5- أرفع المحلول عن مصدر التسخين وأتركه يبرد الى درجة حرارة الغرفة وأنقله الى دورق مدرج وأكمل الحجم الى (250ml) وضع عليه علامة رقم (1) .

6- جهز محلول (2) والذي يحتوي على برمنجنات البوتاسيوم بتركيز معلوم (0.1M) وحضر محاليل مخففة (3),(4),(5) و(6) من المحلول (2) كما في الجدول التالي :

تابع طريقة العمل :

رقم المحلول	حجم محلول(2) المستهلك بالمل	الحجم النهائي بالمل
(3)	15	100
(4)	10	100
(5)	10	250
(6)	5	250

أنقل المحاليل الأربعة الى داخل خلية جهاز الـ UV\Vis الطيفي المصنوعة من الكوارتز وأدخلها في الجهاز, الطول الموجي للجهاز يثبت على545nmوهو الطول الموجي لأعلى امتصاصية لـ1-[MnO4] والقراءة تكون واضحة .

تأكد من شطف الخلايا بالماء المقطر وتجفيفها بعد إجراء القياسات لكل عينة .

أخيراَ قس الامتصاصية للمحلول رقم(1)الموضح تحضيره في الخطوة رقم (5).

تجارب إضافية (بدائل)

التجـــــربة رقم: (1)

عنوان التجربة : تحضير مركب Potassium trioxalato

Aluminato (III) 3hydrate .

صيغته :

$K_3[Al(C_2O_4)_3]3H_2O$.

الهدف من التجربة :

تهدف هذه التجربة إلى :

إكساب الطالب مهارة تحضير المركبات المعقدة .

أن يتعرف الطالب دور العناصر الغير انتقالية في تكوين المعقدات .

أن يفرق الطالب بين صيغتي الاينول والكيتو .

إكساب الطالب مهارة حساب المردود المئوي للنواتج .

معلومات أساسية:

إن تحضير المعقدات لايقتصر على العناصر الانتقالية مع الليكاندات كما مر في التجارب السابقة حيث كان الأيون الفلزي أو الذرة المركزية هي أحد العناصر الانتقالية، أما هذه التجربة فتوضح ان المعقدات قد يحدث وان تتكون من تفاعل الليكاند مع أي عنصر يقع ضمن الجدول الدوري .

وهنا في هذه التجربة فالعنصر المركزي هو من ضمن مجموعة البورون كما أنه لايحتوي على اوربتال (d) فارغ ضمن أغلفته لأنه يقع خارج وقبل العناصر الانتقالية وهذا العنصر هو الألومنيوم عدده الذري 13 وأول عنصر انتقالي عدده الذري 21 هو عنصر السكانديوم Sc .

وفي هذه التجربة نلاحظ أن الليكاند أيضاً من نوع آخر وهو أيون الاوكزالات وهو أيضاً ليكاند ثنائي السن حيث أنه يرتبط مع أيون الذرة الفلزية المركزية من خلال ذرتي الأوكسجين الواهبتين للإلكترونات نظراً للكثافة الإلكترونية حول ذرتي الأوكسجين فيكون مع الفلز حلقة خماسية لذلك فهو مستقر في معقداته الفلزيةحيث يوجد ليكاند الأوكزالات في حمض الأوكزاليك أو أحد أملاحه مثل أوكزالات الصوديوم أو البوتاسيوم .....الخ .

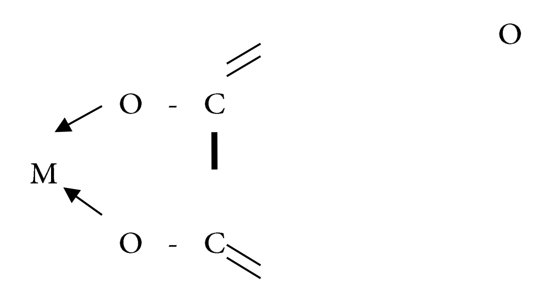
ويتكون من حمضه كما يلي :

O O O O

|| || || || -2H

HO - C - C – OH - O – C – C – O -

ويلاحظ أنه يحمل شحنتين سالبتين ويأخذ الشكل الآتي :



متطلبات التجربة:

1– المواد الكيميائية :

1 - كبريتات الالومنيوم المائية.

2 - هيدروكسيد الصوديوم .

3 - ماء مقطر .

4 - حمض اوكزاليك.

5 - اوكزالات البوتاسيوم.

6 - حمض الهيدروكلوريك.

2- الأجهزة والأدوات :

1 - كأس سعة 100 مل عدد 2 .

2 - دورق مخروطي سعة 250 مل .

3 - حمام مائي .

4 - ورق ترشيح .

5 - قمع ترشيح .

- قضيب زجاجي .

اشتراطات الأمان :

1- هيدروكسيد الصوديوم: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة.

2- حمض اوكزاليك, اوكزالات البوتاسيوم: يوجدالحمض وأملاحه علي هيئة بلورات بيضاء اللون تشبه سكر النبات وهي سهلة الذوبان فيالماء وتستعمل في إزالة البقع وخاصة بقع الحبر كما تستعمل في صناعة الجلود والطباعة. والأثر الأكال للحمض غير شديد ولكن للحمض أثراً أهم إذ أنه بعدالامتصاص يرسب الكالسيوم من الدم مما يؤدي إلى شلل المراكز المخية وإلى اضطراب عضلةالقلب وتوقفها بالإضافة إلى انسداد القنوات الكلوية من تراكم بلورات أكسالاتالكالسيوم فيها.

3-حمض الهيدروكلوريك: سبق الحديث عن خطورته في التجارب السابقة.

خطوات العمل :

تنقسم طريقة تحضير المعقد إلى قسمين كما يلي :

أولاً: تحضير هيدروكسيد الألومنيوم $Al(OH)_3$:

ويحضر آنيا باستخدام قاعدة مثل هيدروكسيد الصوديوم + كبريتات الالومنيوم لتعطي المادة الجيلاتينية $Al(OH)_3$ مع راشح وفقا للمعادلة التالية .

$$Al_2(SO_4)_3 + NaOH \longrightarrow Al(OH)_3 + 3Na_2SO_4$$

راشح راسب جيلاتيني

ثانيَا : تحضير المركب المعقد :

ويحضر بإضافة هيدروكسيد الألومنيوم إلى حمض الاوكزاليك واوكزالات البوتاسيوم وفقاً للمعادلة التالية .

$$2Al(OH)_3+3K_2C_2O_4 +3H_2C_2O_4.2H_2O \longrightarrow 2K_3 [Al (C_2O_4) _3] .3H_2O + 6H_2O$$

ملاحظة :

المعقد يحوي ثلاث جزيئات ماء لكنها خارج القوس مما يدل على أنها غير داخلة في التركيب البلوري ولا تعتبر ليكاند ولذلك سميت 3Hydrate ولم تسمى بـ (equa) .

طريقة العمل :

في كأس 100 مل أذب 0.8 جم من كبريتات الالومنيوم المائية في 12 مل ماء مقطر وحركه حتى يذوب جيداً.

أذب 0.3 جم من هيدروكسيد الصوديوم في 5 مل ماء مقطر في كأس آخر.

بعد الاذابة جيدا (حيث يمكن الاستعانة بالتسخين لهذا الغرض), قم بمزج محتوى الكأسين وحرك لمدة تتراوح بين 5 الى 10 دقائق ,حتى يتم التفاعل ويكتمل ويستقر الراسب .

رشح باستخدام ورقة ترشيح بحيث تبقى المادة الجيلاتينية البيضاء $Al(OH)_3$ على الورقة (احتفظ بها).

حضر محلول مكون من اذابة 0.5 جم من حمض الاوكزاليك , 0.7 جم من اوكزالات البوتاسيوم في 12.5 مل من الماء المقطر وتأكد من تمام الإذابة جيداً.

ملاحظة :

يفضل تحضير هذا الحلول في دورق ليتم نقل الراسب الأول اليه حتى تتم عملية التبخير في الدورق بدلاً من الكاس نظراً لأنه قدلايتحمل الحرارة. (لذلك يوزن الدورق أولاً وهو جاف فارغ ثم يوزن أخيراً وبه المادة لاستخراج وزنها).

انقل الراسب السابق المادة الجيلاتينية البيضاء $Al(OH)3$ المحضرة سابقاً بإنزاله من ورقة الترشيح الى دورق المحلول المحضر في الخطوة رقم 5.

بخر في حمام مائي الى الجفاف ثم قم بوزن الناتج وإجراء الفحوصات ودراسة الخواص.

خواص المعقد الناتج :

الخواص الفيزيائية :

المركب الناتج عبارة عن مادة بلورية ذات لون أبيض على شكل مسحوق .

الخواص الكيميائية :

أضف إلى المركب قليل من حمض الهيدروكلوريك ولاحظ تكون راسب أصفر.

الحسابات :

احسب المردود المئوي للمعقد الناتج كما سبق بيانه في التجارب السابق .

التجربة رقم:(2)

عنوان التجربة: تحضير مركب

Sodium tricarbonato cobaltate (III) 3hydrate .

صيغتــه :

$Na_3[Co(CO_3)_3]3H_2O$.

الهدف من التجربة :

أن يتعرف الطالب على قواعد تحضير المعقدات.

أن يقوم الطالبب تحضير المعقد ويرسم الشكل التركيبي له.

إكساب الطالب مهارة حساب المردود المئوي للنواتج .

المركبات المعقدة :

هي عبارة عن إتحاد بين(عنصر إنتقالي + ليكاند) والليكاندات إما ذرات أو جزيئات أو أيونات تحوي زوج أو أكثر من الإلكترونات له القدرة أن يعطيه إلى أوربتالات الفلز الفارغة وتنقسم الليكاندات إلى أحادية السن أوثنائية السن أو متعددة السن فالأحادية هي التي تملك زوج الكتروني لتكوين آصرةواحدة مع ذرة الفلز الانتقالي المركزية.

أما الثنائية السن فهي التي تملك موقعان للارتباط يحمل شحنات وهناك قواعد لتحضير ودراسة المعقدات.

1- تحديد الفلز الانتقالي .

2- تحديد الليكاند .

3- تحديد الصيغة الكيميائية .

4- اختيار مواد التفاعل .

ويحضير المركب$Na_3[Co(Co_3)_3]3H_2O$حسب المعادلة الآتية :

$Co(NO_3)_2.6H_2O+H_2O_2+NaHCO_3$

$Na[Co(CO_3)_3].3H_2O+NaNO_3+CO_2 +H_2O$

متطلبات التجربة:

1- المواد الكيميائية :

1- 0.75غم نترات كوبلت مائية.

2- 2.5مل H_2O_2.

3- 1.5 غم بيكاريونات الصوديوم.

2- الأجهزة والأدوات :

1- كأس سعة 100 مل.

2- ترمومتر.

3- حمام ثلجي.

4- فرن.

اشتراطات الأمان :

1 - محلول فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 :

المحاليل المركزة من فوق أكسيد الهيدروجين يمكن أن تتسبب فى إحداث حروق لو تركت على الجلد.

2 - بيكاريونات الصوديوم$NaHCO_3$: قليلة الخطورة .

طريقة العمل :

1– في كأس سعة 100 مل أذب 0.75 غم نترات كوبلت مائية في 2.5 مل من H_2O_2 بارد للأكسدة ، 8 مل ماء بارد.

2– في كأس آخر حضر محلول من إذابة 1.5 غم من بيكاريونات الصوديوم $NaHCO_3$ في 2.5مل ماء ثم نبرده إلى درجة الصفر م5 .

3 – أضف محتويات الكأس الأول إلى الثاني قطرة تلو قطرة مع التحريك (والمحتويات في حمام ثلجي) .

4 – حافظ على درجة حرارة المزيج عند درجة الصفر مع التحريك لمدة نصف ساعة.

5 – رشح الراسب وإغسل بالماء البارد عدة مرات .

6 – جفف الراسب في فرن عند درجة حرارة 50 م5 .

ارسم الشكل التركيبي للمعقد :

والذي هو عبارة عن ثماني السطوح المنتظم Octahydral

....

....

....

الحسابات والنتائج :

احسب المردود المئوي للمعقد الناتج

$Co(NO_3)_2.6H_2O$: $Na[Co(CO_3)_3].3H_2O$

m.wt 290.93 : 361.93

0.75 : ?

الوزن النظري =

الوزن العملي = ...

النسبة المئوية = (الوزن العملي / الوزن النظري) x 100

= ....

التجـــــربة رقم: (3)

عنـوان التجـربة :

تحضير معقد Bis (dimethyl Gly Oxime)

[Ni(DMG)2]

الهدف من التجربة :

إكساب الطالب مهارة تحضير المعقد .

أن يتعرف الطالب على ليكاندات المعقدات الحلقية مثل .

أن يرسم الطالب الشكل التركيبي للمعقد الناتج ويحسب مردوده المئوي .

الليكاند في هذا المعقد هو ثنائي ميثيل جلايوكزيم وهو من ضمن الليكانات ثنائية السن والذرة المركزية والفلزية هي أيون النيكل الثنائي والليكاند يرتبط بها من قبل ذرتي النيتروجين الواهبتين للالكترونات وبذلك يكون مع الذرة الفلزية المركزة حلقتان سداسيتان ويتم تحضير هذا المعقد من كلوريد النيكل سداسي الماء وثنائي ميثيل جلايوكزيم في وسط قاعدي باستخدام NH_4OH .

وكما في المعادلة الآتية :

$NiCl_2 .6H_2O + NH_4OH + D.M.G \rightarrow [Ni(DMG)_2] + H_2O + HCL + NH_4CL$

طريقة العمل :

1 - نذيب 0.25 غم من $6H_2ONiCl_2$. في 12 مل ماء مقطر .

2 - نضيف 5,25مل من محلول NH_4OH المركزة إلى أن تتغير اللون أخضر .

3 - نضيف 1% من محلول D.M.G (يحضر المحلول مع الايثانول لأنه لا يذوب في الماء), استمر بإضافة المحلول إلى أن يكتمل الترسيب للمعقد في الوسط القاعدي .

4 - ندع الراسب يستقر لمدة 30 دقيقة .

5 - نجفف بالفرن عند درجة 150م .

الحسابات والنتائج :

الوزن النظري = ...

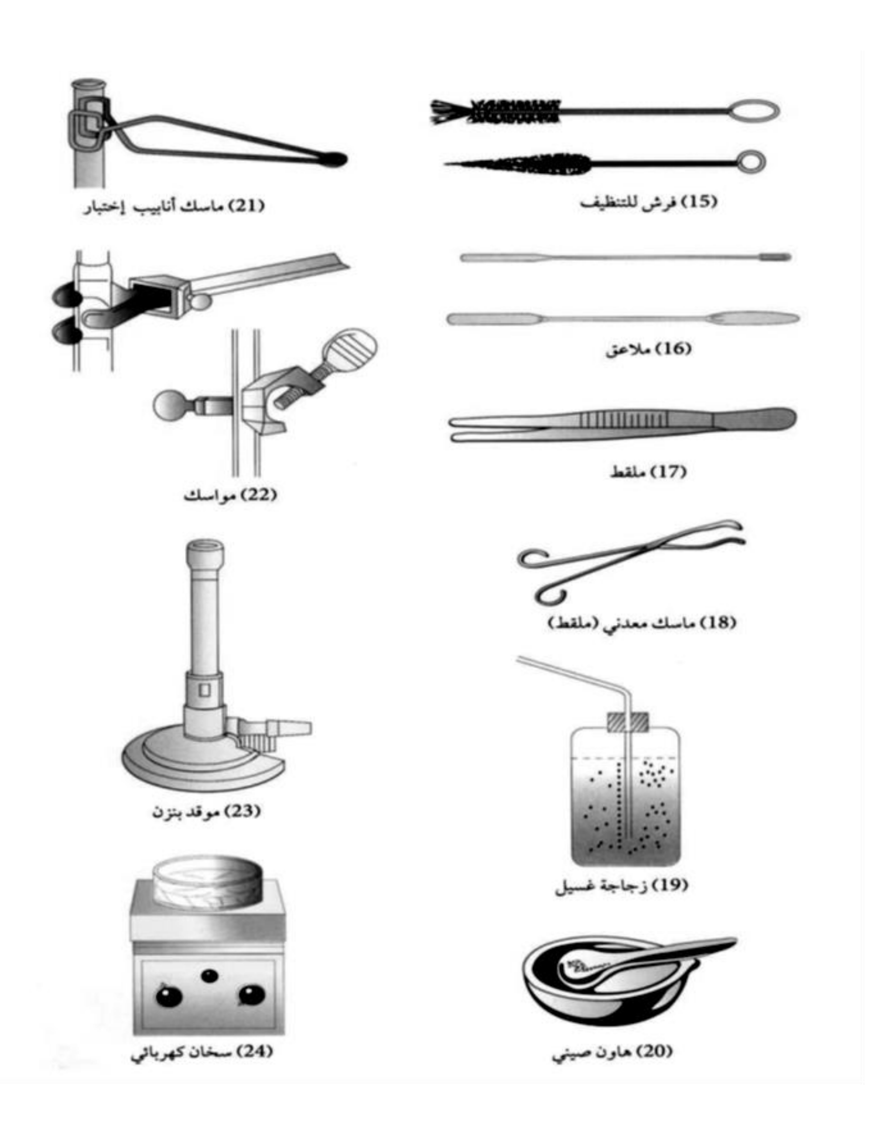
الوزن العملي = ...

النسبة المئوية للناتج = ...

فوائد المواد المستخدمة ووظائفها :

نضيف $6H_2ONicl_2$ ليعطينا الذرة الفلزية المركزية .

فائدة NH_4OH تجعل الوسط قاعدي حتى يكتمل الترسيب للمعقد في المحيط القاعدي .


(21) ماسك أنابيب إختبار
(15) فرش للتنظيف
(16) ملاعق
(17) ملقط
(22) مواسك
(18) ماسك معدني (ملقط)
(23) موقد بنزن
(19) زجاجة غسيل
(24) سخان كهربائي
(20) هاون صيني

يحضر DMG في الايثانول لأنه يذوب فيه ولا يذوب في الماء .

فائدة DMG يزودنا بالليكاند .

التجفيف يتم عند 150 لأن المعقد يتفكك إذا زادت الحرارة عن 150م .

خواص المعقد الناتج :

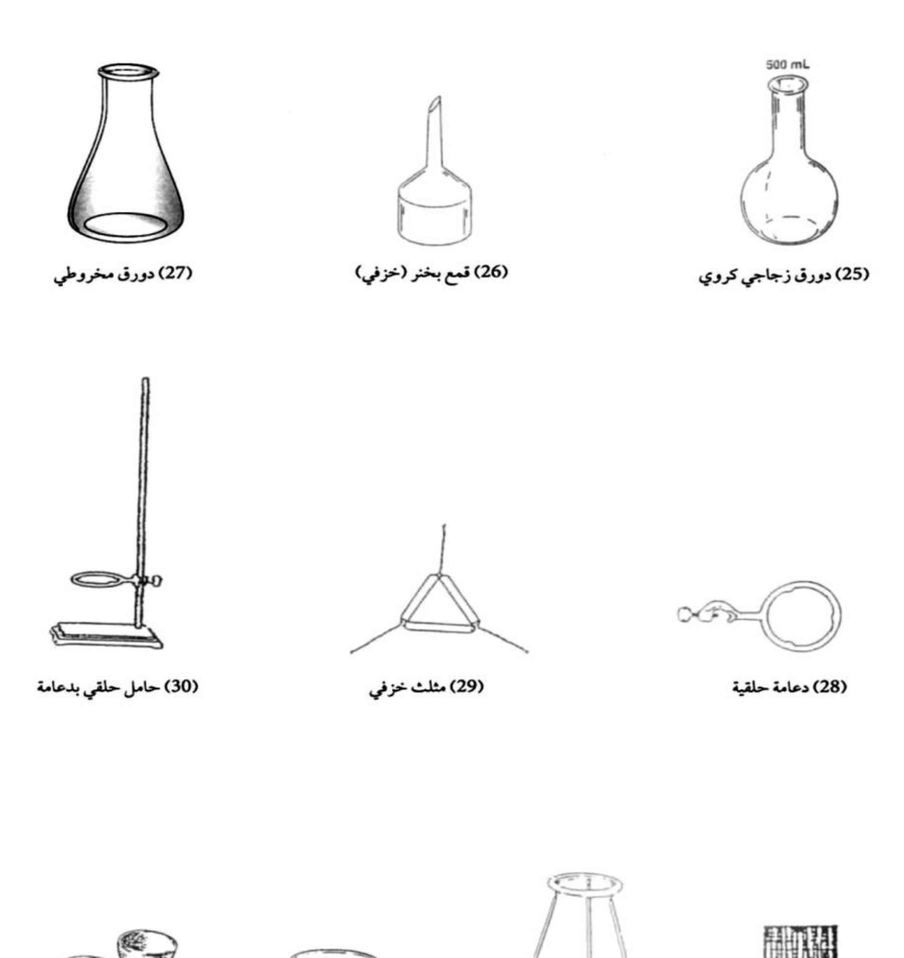
1 – طبعة المادة : مسحوق .

2 – لون المادة : أحمر إلى وردي .

3 – الذوبانية : لا يذوب في الماء ويذوب في الايثانول .

4 – التهجين : dsp2 .

بعض الأدوات والأجهزة المستخدمة في المعمل


500 mL
(25) دورق زجاجي كروي
(26) قمع بخنر (خزفي)
(27) دورق مخروطي
(28) دعامة حلقية
(29) مثلث خزفي
(30) حامل حلقي بدعامة
(31) شبكة سلك
(32) حامل ثلاثي
(33) جفنة
(34) بوتقة

الفصل الرابع

الذرات والجزيئات والأيونات Atoms, Molecules and Ions

حاول المفكرون منذ العصور القديمة أن يتعرفوا على طبيعة المادة، ونتيجة لتضافر جهودهم عبر السنين تكونت نظرتنا الحالية عن التركيب الذري التي تبلورت في أوائل القرن التاسع عشر الميلادي بنظرية دالتون الذرية. ونحن نعلم الآن أن جميع أشكال المادة تتكون من ذرات وجزيئات وأيونات. وأن كل ما يخص علم الكيمياء يهتم بطريقة ما بما يخص هذه الأصناف الثلاث.

2. 1 النظرية الذرية The Atomic Theory

منذ القرن الخامس قبل الميلاد اقترح الفيلسوف الاغريقي ديمقراطس فكرة الذرة بمعنى أن جميع المواد تتكون من أجزاء أو جسيمات متناهية في الصغر غير قابلة للانقسام undividable أطلق عليها atomos التي تعني حرفيا باللغة اليونانية الشيء غير القابل للانقسام. ولكن فكرة الذرات رفضت من قبل عدد من الفلاسفة الاغريق خاصة أرسطو وافلاطون.

ولكن العلم الحديث قدم العديد من الدلائل التجريبية التي دعمت فكرة وجود الذرة والتي نتج عنها تدريجيا التعاريف الحديثة للعناصر والمركبات.

وقد قدم العالم الانجليزي جون دالتون في العام 1808 م تعريفا تفصيليا للوحدات الأساسية لبناء المادة التي نعرفها باسم الذرات atoms وقد كان هذا ايذانا ببدء العصر الحديث لعلم الكيمياء.

ويمكن تلخيص الفروض الأساسية التي قامت عليها نظرية دالتون الذرية في النقاط التالية:-

تتكون العناصر من جسيمات متناهية الصغر تسمى ذرات.

تتشابه ذرات العنصر الواحد من ناحية الحجم والكتلة والخواص الكيميائية وتختلف ذرات أي عنصر عن ذرات عنصر آخر.

تتكون المركبات من اتحاد ذرات أكثر من عنصر ولأي مركب فإن نسبة عدد ذرات العناصر المكونه له تكون أما عدد صحيح أو كسر بسيط.

يحدث التفاعل الكيميائي بأحد الطرق الآتية : فصل الذرات المكونة للمركب عن بعضها أو عن طريق اتحاد ذرات جديدة أو اعادة ترتيب الذرات المكونة للمركب، وفي كل الأحوال لا ينتج عن التفاعل تخليق ذرات جديدة ولافناء لذرات موجودة.

يوضح الشكل 2 . 1 رسم تخطيطي للفرضيات الثلاث الأخيرة.

يوضح الفرض الثاني أن ذرات العنصر الواحد تختلف عن ذرات جميع العناصر الأخرى ومع هذا فإن دالتون لم يعط أي محاولة لوصف تركيب وتكوين الذرات فالواضح أنه لم يكن يمتلك أد نى فكرة عن هذين الأمرين. ولكنه كان مدركاً أن الخواص المختلفة التي تظهرها العناصر كالأكسجين والهيدروجين يمكن تفسيرها بناءا على الاختلاف في تركيب كل من ذرة الاكسجين والهيدروجين ومن الفرض الثالث نجد أن تكون مركب معين يستلزم ليس فقط ذرات من نوع محدد ولكن أن تكون كذلك بأعداد محددة.

ومن الفرض الثالث نجد أنه لتكوين مركب ما فإننا نحتاج إلى ذرات من العنصر المناسب وكذلك عدد محدد من الذرات هذه الفكرة هي امتداد للقانون الذي اقترحه الكيميائي الفرنسي جوزف بروست في العام 1799 م والمعروف باسم قانون النسب الثابتة الذي ينص على"أن العينات المختلفة من مركب ما تحتوي دائما على نفس العناصر بنفس نسب الكتلة "

فإذا حللنا عينات مختلفة من مركب ثاني أكسيد الكربون فإننا سنجد أنها تحتوي في كل عينة على نفس نسب الكتلة المختلفة لعنصري الكربون والأكسجين. وعلى هذا الأساس نجد من المنطقي أنه لو كانت نسبة الكتلة للعناصر المختلفة المكونة للمركب نسبة ثابتة فإن نسب ذرات هذه العناصر يجب أن تكون أيضا ثابتة.

كذلك فإن الفرض الثالث من نظرية دالتون يعمل على تدعيم قانون النسب المتضاعفة الذي ينص على: "أنه حين يتحد عنصرين ليكونا أكثر من مركب فإن كتل أحد العنصرين تتحد مع كتلة ثابتة للعنصر الآخر بنسب من أعداد صحيحة صغيرة".

وبذلك نجد أن نظرية دالتون تقدم تفسيراً بسيطاً لقانون النسب المتضاعفة حيث أن المركبات المختلفة التي تتكون من نفس العناصر ولكنها تختلف في عدد الذرات المتحدة مع بعضها فمثلا يكون الكربون مع الأكسجين مركبين ثابتين هما أول أكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون. وقد أوضحت التقنيات الحديثة أن ذرة واحدة من الكربون سوف تتحد مع ذرة واحدة من الأكسجين ليتكون أول أكسيد الكربون. بينما يتكون ثاني أكسيد الكربون من اتحاد ذرة واحدة من الكربون مع ذرتين من الأكسجين. بمعنى أن نسبة الكربون إلى الأكسجين في أول أكسيد الكربون مقابل نفس النسبة في مركب ثاني أكسيد الكربون هي 1 : 2 وهذا ما يتوافق مع قانون النسب المتضاعفة.

كذلك يمكن اعتبار الفرض الرابع لدالتون أنه إعادة صياغة لقانون حفظ الكتلة الذي ينص على أن المادة لاتفنى ولاتستحدث. لأن المادة أصلها ذرات والذرات لاتتغير في التفاعل الكيميائي وبذلك فإن الكتلة لن تتغير أيضاً.

2 . 2 التركيب الذري The Structure of the Atom

نستطيع أن نعّرف الذرات على ضوء نظرية دالتون الذرية بأنها الوحدات الأساسية للعناصر التي تستطيع أن تدخل في اتحاد كيميائي. وقد تصور دالتون الذرات بأنها متناهية في الصغر إلى جانب كونها غير قابلة للانقسام. ولكن عدد من الدراسات التي بدأت منذ العام 1850 م حتى القرن العشرين الميلادي أوضحت بما لا يدع مجالا للشك أن للذرة تركيب داخلي بمعنى أنها تتكون من جسيمات أصغر منها تسمى الجسيمات تحت الذرية. ومن هذه الدراسات تم اكتشاف الإلكترونات والبروتونات والنيوترونات.

الإلكترون The Electron:

ساد بين العلماء في تسعينيات القرن التاسع عشر رغبة كبيرة في دراسة الاشعاعات أي عمليات انبعاث الطاقة عبر الفضاء على هيئة موجات مما ساعد في فهم التركيب الذري بصورة كبيرة. ومن أهم الدراسات التي ساهمت في هذا المجال كانت الدراسات التي أجريت على أنابيب أشعة المهبط cathode rays tube (وهي الانابيب الضوئية التي منها لاحقا تم اختراع اجهزة التلفاز).

تتكون أنابيب أشعة المهبط من أنبوبة مغلقة ومفرغة من الهواء مصنوعة من زجاج سميك، وتحتوي داخلها على صفيحتين من أحد الفلزات بحيث توصل هاتين الصفيحتين بمصدرعالي الجهد وبذلك تصبح أحد الصفيحتين مشحونة بشحنة سالبة وتعمل كقطب سالب أو كاثود بينما تصبح الصفيحة الثانية مشحونة بشحنة موجبة أي تصبح قطب موجب أو أنود.

والشكل 2 .3 يوضح رسم تخطيطي لهذا النوع من الأجهزة. وعند تشغيل مصدر الجهد العالي يصدر المهبط أشعة غير مرئية هي أشعة المهبط وتتسارع ناحية المصعد لتعبر الفتحة الموجودة في منتصفه وتستمر في طريقها حتى تصل إلى نهاية الأنبوبة التي تحتوي على سطح مطلي بمادة معينة وحين تصطدم أشعة المهبط بها فإنها تصدر تألقا ضوئياً قوياً.

وفي تجارب أخرى تمت إضافة قطبين كهربيين وقطبين مغناطيسيين خارجيين لمعرفة تأثير كل من المجال الكهربي والمغناطيسي كلا على حده على أشعة المهبط (الكاثود). فوجد أنه عند التأثير على أشعة المهبط بمجال مغناطيسي وحده تنحرف الأشعة لتصطدم بالشاشة عند النقطة A كما بالشكل 2 . 3 أي أن الأشعة تنحرف ناحية القطب الجنوبي للمغناطيس. وعندما يتم التأثير على الأشعة بالمجال الكهربي وحده فإن أشعة المهبط تنحرف لتصطدم بالشاشة عند النقطة C الشكل 2 . 3 أي أنها تنحرف ناحية القطب الموجب. وعندما لايتم التأثير عليها بأي مجال خارجي فإنها تعود لتسير بخط مستقيم وتصطدم بالشاشة عند النقطة B . وعلى ضوء النظرية الكهرومغناطيسية يمكننا تفسير الملاحظات السابقة على أساس أن الأشعة الصادرة من المهبط تحمل شحنة سالبة لذلك فقد انجذبت للقطب الموجب من المجال الكهربي الخارجي.

وأنها تظهر أيضا خواصا مغناطيسية حين يؤثر عليها مجال مغناطيسي. كل هذه المشاهدات تدل على أنها تحمل شحنة سالبة وهذه هي الجسيمات التي نعرفها حاليا باسم الإلكترونات. يوضح الشكل 2 . 4 تأثير قضيب من المغناطيس على أشعة الكاثود. وقد قام الفيزيائي البريطاني J. J. Thomsom بدراسة أشعة المهبط على ضوء النظرية الكهرومغناطيسية وذلك ليستطيع أن يحدد قيمة نسبة شحنة الإلكترون إلى كتلته وقد وجد أنها تساوي القيمة

$$e/m = -1.76 \times 108\ C/g$$

حيث C هي الكولوم أي وحدة الشحنة الكهربية. G الكتلة بوحدة الجرام. وعليه وبعد سلسلة من التجارب التي أجريت ما بين الأعوام 1908 حتى 1917 م نجح العالم مليكان Millikan في قياس قيمة شحنة الإلكترون بدقة عالية حيث أثبت أن الشحنة على جميع الإلكترونات متكافئة تماما وقد تضمنت تجربة مليكان اختبار حركة قطيرة زيت حين تقوم بحمل شحنات ساكنة من أيونات موجودة في الهواء المحيط بها في وعاء التجربة حيث قام بتعليق القطيرة المشحونة في الهواء بتطبيق مجال كهربي ومن ثم تتبع حركتها من خلال ميكروسكوب كما في الشكل 2 . 5 . ومن معرفته بقوانين الكهرباء الساكنة وجد مليكان أن شحنة الإلكترون لها القيمة

$e = -1.6 \times 10\text{-}19$ C

ومن هذه القيمة وقيمة e/m التي أوجدها طومسون أمكن حساب قيمة كتلة الإلكترون (انظري الحسابات في الكتاب) وهي قيمة متناهية في الصغر.

النشاط الإشعاعي Radioactivity

في العام 1895 م لاحظ العالم الفيزيائي الألماني ويليام رونتجن أن خروج أشعة المهبط واصطدامها بالزجاج والصفائح الفلزية قد سبب خروج أشعة غريبة. وقد كان وجه الغرابة في هذه الأشعة عالية الطاقة أنها كانت ذات قدرة عالية على النفاذ حتى أنها أثرت في الألواح الفوتوغرافية الموجودة داخل أغلفتها. هذه الأشعة لم تتأثر بفعل المجالين الكهربي والمغناطيس الخارجيين كما في أشعة المهبط مما دل على أنها إشعاعات كهرومغناطيسية وليست جسيمات مشحونة. وقد أطلق رونتجن عليها اسم اشعة x أي المجهولة أو الغريبة إذ أن طبيعتها لم تكن معروفة.

بعد ذلك قام العالم الفرنسي انطون بيكريل بدراسة خواص التألق الفلوريسيني للمواد ومن خلال دراسته هذه وبمحض الصدفة وجد أن تعريض الألواح الفوتوغرافية المغلفة بأغلفة سميكة إلى مركبات اليورانيوم أدى إلى فساد هذه الألواح بسبب تكون بقع معتمة. هذه الظاهرة حدثت بدون أي مؤشر خارجي.

وقد لاحظ أيضا أن هذا النوع من الاشعاعات يشبه الأشعة السينية من ناحية أنها مثلها تحمل طاقة عالية جدا. ولكنها تختلف عنها في كونها تصدر تلقائيا من مركبات اليورانيوم. وقد اقترحت ماري كيوري احدى تلميذات بيكريل اسم النشاط الاشعاعي radioactivity لوصف ظاهرة الانبعاث التلقائي الذي وجد أنه يتضمن جسيمات واشعاعات. ومنذ ذلك الحين أصبح من المتعارف عليه أن يسمى أي عنصر يطلق الاشعاعات بصورة تلقائية باسم العنصر المشع radioactive element.

وقد بينت دراسات بيكريل وجود ثلاث أنواع من الاشعاعات ناتجة عن انحلال العنصر المشع (اليورانيوم على سبيل المثال) يبين الشكل 2 . 6 أن اثنين من هذه الاشعاعات ينحرف بفعل مجال كهربي خارجي حين يؤثر عليها. بالنسبة لأشعة ألفا Alpha (α) rays تتكون من جسيمات تحمل شحنتين موجبتين وتسمى جسيمات ألفا، وقد وجد أنها تنحرف بفعل مجال كهربي ناحية القطب السالب. أما أشعة بيتا (β) Beta rays فهي عبارة عن إلكترونات (ولكنها صادرة من النواة) حيث أنها تنحرف ناحية القطب الموجب والنوع الثالث هي اشعاعات جاما (γ) Gamma rays التي هي اشعاعات عالية الطاقة وليست جسيمات ولا تحمل أي شحنات.

البروتون والنواة The Proton and the Nucleus:

بحلول أوائل القرن العشرين ظهرت خاصيتان أساسيتان للتركيب الذري الأولى أنها تحتوي على إلكترونات والثانية أنها متعادلة كهربيا مما جعل من المحتم على العلماء أن يفترضوا وجود عدد متساوي من الشحنات السالبة والموجبة. وعلى هذا الأساس افترض طومسون أن الذرة تتكون من كرة متجانسة تحمل عدد من الشحنات الموجبة تنغرس فيها الإلكترونات تماما كما تنغرس حبات الزبيب في قطعة الكعك الشكل 2. 7. وقد ظل هذا النموذج لتصور التركيب الذري مقبولا لعدد من السنين.

وفي العام 1910 م قام الفيزيائي النيوزيلاندي ارنست رذرفورد (الذي كان زميلا لطومسون في جامعة كيمبردج) باستخدام جسيمات ألفا ليحاول أن يفسر التركيب الذري. وبالتعاون مع زميليه هانز جيجروأرنست ماردسن قاموا بسلسلة من التجارب تتضمن استخدام صفائح رقيقة من الذهب وغيره من الفلزات كأهداف لقذائف من جسيمات ألفا الصادرة من مصدر مشع الشكل 2 .8. وقد لاحظوا أن معظم جسيمات ألفا قد اخترقت لمركزي ها الصفائح ونفذت دون أن تنحرف مع جزء صغير يشكل نسبة قليلة انحرف deflected بزوايا مختلفة بعضها كان بزوايا كبيرة. أما نسبة ضئيلة جداً من جسيمات ألفا

فقد ارتدت إلى الخلف pounced back في نفس الاتجاه الذي انطلقت منه. وهذه المشاهدة الأخيرة كانت أكثر النتائج اثارة للاستغراب. حيث أن نموذج طومسون الذي يفترض توزيعا متجانسا للشحنة الموجبة يحتم أن تنفذ جميع جسيمات ألفا بأقل قدر ممكن من الانحراف. قد علق رذرفورد على النتيجة الأخيرة مستغربا ما حدث بالقول: (كان الأمر أشبه ما يكون بأن تطلق قذيفة بقطر 15 بوصه على منديل ورقي وتجدها قد ارتدت إليك وضربتك).

وقد استطاع رذرفورد لاحقا أن يفسر نتائج تجربة تشتت جسيمات ألفا على الصفائح الفلزية الرقيقة بناءاً على تصور جديد للتركيب الذري. تضمن تصور رذرفورد الافتراض أن معظم الذرة تتكون من فراغ وهذا ما يفسر لماذا استطاعت معظم جسيمات ألفا أن تخترق الصفائح بدون أن تنحرف أو بانحرافات بسيطة جدا. وعليه فإن الشحنات الموجبة حسب افتراض رذرفورد يجب أن تكون مركزة في النواة nucleus وهي عبارة عن القلب المركزي الكثيف للذرة. ولذلك فإن مجرد اقتراب أي جسيم من جسيمات ألفا منها سبب ذلك في أن ينحرف الجسيم بزوايا تزيد كلما زاد اقتراب الجسيم من النواة نظرا لحدوث تنافر بينهما لتشابههما في الشحنة. أما الجسيمات التي ارتطمت بالنواة مباشرة فقد ارتدت إلى الخلف بسب قوة التنافر التي أثرت عليها.

أطلق على الجسيمات ذات الشحنة الموجبة الموجودة في النواة اسم البروتونات. وفي تجربة أخرى وجد أن البروتون يحمل نفس وحدة الشحنة التي يحملها الإلكترون ولكن باشارة مخالفة. وأن كتلته تساوي 1.67262×10-24 g أي أنها تكبر عن كتلة الإلكترون بمقدار 1840 مرة.

وقد اتضح للعلماء في هذه المرحلة أن كتلة الذرة مركزة في نواتها في حين أن النواة لاتشغل إلا حيزاً لا يزيد عن 1/1013 من الحجم الذري وقد أصبحنا في الوقت الحالي نعبر عن الأبعاد الذرية والنووية بأحد وحدات نظام SI التي هي وحدة البيكومتر حيث أن 1 pm = 1× 10-12 m. بمعنى أن نصف القطر الذري عادة ما يساوي 100 بيكومتر بينما يبلغ نصف القطر النووي 5 × 10-3 pm. وهذه يمكن أن نشبهها بحالة حجم ملعب رياضي كامل شاملا ارض الملعب والمدرجات فإذا افترضنا أن هذا الحجم كله يمثل الذرة فالنواة ستكون في مركزه فيما لايزيد عن حجم كرة برجون (دحل) صغير تنتشر حولها الإلكترونات في مسافات متباينة.

ومن الجدير بالذكر أن الاشارة إلى نصف القطر الذري لاتعني بالضرورة أن هناك حدوداً واضحة المعالم للمحيط الخارجي للذرة التي كثيرا ما ينظر إلى هذا المحيط على أنه محيط غائم ومشوش الحدود.

النيوترون The Neutron

لم يستطع نموذج رذرفورد الذري أن يحل مشكلة كبيرة. فمن المعروف أن الهيدروجين وهي أبسط ذرة معروفة وتحتوي فقط على بروتون واحد فقط. بينما نسبة كتلة ذرة الهيليوم يجب أن تكون 2 : 1 (بسبب أن الإلكترونات ذات كتلة خفيفة جدا بالنسبة للبروتون مما يجعل كتلتها يمكن أن تكون مهملة) ولكن في الحقيقة وجد أن النسبةهي 4 : 1 مما جعل رذرفورد يفترض أن هناك جسيمات من نوع آخر توجد داخل النواة وجاء البرهان العملي بواسطة فيزيائي انجليزي هو جيمس شادويك في العام 1932م. حيث قام شادويك باستخدام جسيمات الفا لقذف صفائح رقيقة من البريليوم فانطلقت اشعاعات عالية الطاقة مثل أشعة x من الفلز، وقد بينت دراسات لاحقة أن هذه الاشعاعات كانت مصحوبة بنوع من الجسيمات سماها شادويك النيوترونات حيث أنها كانت جسيمات متعادلة الشحنة لها كتلة أكبر قليلا من كتلة البروتون. وهكذا أمكن حل معضلة نسبة الكتلة، حيث أن نواة الهيليوم تحتوي على بروتونين ونيوترونين بينما تحتوي نواة الهيدروجين على بروتون واحد وليس فيها أي نيوترون.

يوضح الشكل 2 . 9 الموضع الذي توجد فيه الجسيمات الأساسية (البروتونات والنيوترونات والإلكترونات) في الذرة. مع العلم بأن هناك الكثير من الجسيمات الموجودة في الذرة غير هذه الجسيمات الثلاث المذكورة سابقا

ولكن هذه الجسيمات هي الجسيمات الأساسية التي لها أهمية كبيرة في دراسة الكيمياء. يوضح الجدول 2 .1 كتل وشحنات هذه الجسيمات الأساسية.

2 . 3. العدد الذري وعدد الكتلة والنظائر

Atomic Number, Mass Number and Isotopes

يمكن معرفة الذرات المختلفة والتفرقة بينهم بمعرفة عدد البروتونات والنيوترونات فيهم. والعدد الذري هو عدد البروتونات في نواة ذرة أي عنصر، وفي الذرة المتعادلة كهربيا دائما ما يكون عدد البروتونات مساويا لعدد الإلكترونات وبذلك يمكن استخدام العدد الذري لمعرفة عدد الإلكترونات الموجودة في الذرة. ولكن تحديد الخواص الكيميائية لأي عنصر راجع فقط للعدد الذري على سبيل المثال لغاز الفلور العدد الذري تسعة مما يعني أن ذرة الفلور تحتوي على 9 بروتونات 9 إلكترونات. وهذا يعني أيضا أن أي ذرة على أي مكان من الكون تحتوي على 9 بروتونات هي ذرة لعنصر الفلور.

ويعرف عدد الكتلة بأنه العدد الكلي للبروتونات والنيوترونات الموجودة في نواة ذرة أي عنصر. وفيما عدا نواة الهيدروجين الأكثر شيوعا التي تحتوي فقط على بروتون واحد ولا تحتوي على أي نيوترون فإن جميع أنوية العناصر الأخرى تتكون من عدد من البروتونات والنيوترونات. وبصفة عامة يعبر عن عدد الكتلة بالعلاقة

mass number = number of proton + number neutron

= atomic number + number of neutron

ويحسب عدد النيوترونات في النواة من حاصل طرح عدد البروتونات أو العدد الذري من عدد الكتلة أي (Z–A).

فمثلا عدد الكتلة في ذرة الفلور19 وعدده الذري 9 بما يعني أن عدد النيوترونات يساوي 10 نيوترون. مع وجوب ملاحظة أن كل من العدد الذري وعدد الكتلة وعدد النيوترونات يجب أن تكون أعداد صحيحة موجبة.

وقد وجد أن ذرات نفس العنصر لاتمتلك بالضرورة دائما نفس عدد الكتلة، وأن كثيرا من العناصر لها نظيرين أو أكثر، حيث تعرف النظائر بأنها أشكال مختلفة لذرات نفس العنصر تحتوي على عدد مختلف من النيوترونات أي أن لها أعداد كتلة مختلفة. على سبيل المثال هناك ثلاث نظائر للهيدروجين، أبسطها هو الذي يمتلك بروتونا واحد فقط، وهناك أيضا النظير الذي يطلق عليه الديوتيريوم الذي يحتوي على بروتون ونيوترون وله عدد الكتلة 2، أما التريتيريوم فله عدد الكتلة 3 أي أنه يحتوي على بروتون واحد ونيوترونين.

ومن الأمثلة الشائعة على النظائرهي نظيري اليورانيوم 235 و238 حيث تمثل هذه الأرقام أعداد الكتلة .

يستخدم النظير اليورانيوم 235 في المفاعلات النووية والقنابل النووية الانشطارية. بينما لايمتلك النظير 238 نفس الخواص الانشطارية الموجودة في النظير 235. وفيما عدا الهيدروجين الذي اعطيت نظاره الثلاث أسماء مختلفة فإن تسمية نظائر باقي العناصر المعروفة تكون نسبة إلى عدد كتلة النظير، فمثلا تسمى نظائر اليورانيوم لفظيا كالتالي (يورانيوم مئتين وخمسة وثلاثون uranium two thirty five) و (يورانيوم مئتين وثمانية وثلاثون uranium two thirty eight).

تعتمد الخواص الكيميائية لأي عنصر بشكل أساسي على البروتونات والإلكترونات الموجودة به، أما النيوترونات فليس لها أي تأثير على الخواص الكيميائية تحت الظروف العادية. وهذا يعني أن نظائر العنصر الواحد تمتلك نفس الخواص الكيميائية أي أنها تكون نفس المركبات ولها نفس التفاعلات.

يوضح المثال المحلول 2 .1 كيفية حساب أعداد البروتونات والنيوترونات والإلكترونات في عدد من الأمثلة بدلالة قيم العدد الذري وعدد الكتلة.

2. 4 الجدول الدوري The Periodic Table:

تم اكتشاف أكثر من نصف العناصر المعروفة لدينا في الوقت الحالي منذ القرن التاسع عشر. ومنذ ذلك الحين لاحظ الكيميائيون وجود تشابه كبير في الخواص الكيميائية بين بعض العناصر. وكانت الحاجة إلى ترتيب الكم الكبير من المعلومات المتعلقة بدورية التشابه بين العناصر في كل من الخواص الكيميائية والفيزيائية

هي السبب الأساسي الذي أوجد الحاجة وضع الجدول الدوري الذي هو عبارة عن مخطط كروكي يضع العناصر ذات الخواص المتشابهة في مجموعات. يوضح الشكل 2 . 10 صورة للجدول الدوري الحديث الذي تترتب فيه العناصر بحسب تزايد اعدادها الذرية (الحروف المكتوبة بالخط المحبر تمثل رموز العناصر) وذلك في كل صف أفقي وهذا هو ما يعرف بالدورة period أما الصفوف الرأسية فهي التي تعرف بالمجموعات groups أو العائلات، وذلك نظرا لتشابهها في الخواص الكيميائية. لاحظي أن العناصر ذات الأعداد الذرية 112 و114 و116 التي حضرت حديثا لم يطلق عليها أسماء بعد لذلك ليس لها رموز.

يمكن تقسيم العناصر في الجدول الدوري أيضا إلى ثلاث فئات، هي الفلزات واللافلزات وأشباه الفلزات. والفلزات metals هي العناصر التي لها توصيل كهربي وحراري جيد. أما اللافلزات nonmetals فهي ردئية أو غير موصلة للكهرباء والحرارة. وتمتلك أشباه الفلزات metalloids خواص توصيل كهربي متوسطة بين الفلزات واللافلزات. وكما يتضح من التقسيم اللوني للمناطق المختلفة في الجدول الدوري أن معظم العناصر الموجودة فيه هي عبارة عن فلزات. مع وجود 17 عنصر لافلزيا وثمانية عناصر شبه فلزية. كما يمكن ملاحظة أن الخاصية الفلزية للعناصر تقل كلما اتجهنا من اليسار إلى اليمين في كل دورة من الجدول الدوري.

وكثيرا ما يتم الإشارة إلى العناصر كمجموعة بحسب المجموعة الرأسية التي تنتمي إليها. (المجموعة 1A و المجموعة 2A وهكذا) وكثيرا ما تعطى بعض المجموعات أسماء شائعة فعناصر المجموعة 1A تسمى الفلزات القلوية Alkali metals وتسمى أفراد المجموعة 2A الفلزات القلوية الأرضية Alkaline earth metals وتسمى أفراد المجموعة 7A الهالوجينات، ويطلق اسم الغازات النبيلة أو النادرة noble or rare gases على أفراد المجموعة 8A.

يعتبر الجدول الدوري وسيلة مفيدة لربط علاقات التشابه في الخواص بين العناصر المختلفة بطريقة منتظمة تساعد على وضع تنبوءات عن السلوك الكيميائي. وسوف نأخذ نظرة أكثر تفصيلا عن الجدول الدوري في الفصل الثامن.

يوضح الجزء الخاص بـ chemistry in action في الصفحة 54 نبذة عن توزيع العناصر الكيميائية المختلفة في الأرض وجسم الانسان.

2 . 5 الجزيئات والأيونات Molecules and Ions

تتميز الغازات النبيلة في المجموعة 8A عن باقي العناصر جميعا في أنها الوحيدة التي توجد في الطبيعة على هيئة جزيئات وحيدة الذرة أي أنها غازات أحادية الذرة. وفيما عدا ذلك فإن جميع المواد الأخرى تتكون من جزيئات أو أيونات عديدة الذرات.

الجزيئات Molecules

يعرف الجزيء بأنه تجمع لذرتين أو أكثر بارتباط أساسه قوة كيميائية (أي ما نعرفه باسم رابطة كيميائية). يحتوي الجزيء عادة على ذرات من نفس العنصر أو ذرات من عناصر مختلفة تجتمع مع بعضها بنسب ثابتة كما يحدد ذلك قانون النسب الثابتة الذي ذكرناه سابقا. وعلى هذا الأساس يجب أن ننوه إلى أنه لانستطيع أن نعتبر أن كل جزيء يمثل مركبا بالضرورة فمثلا غاز الهيدروجين يوجد على هيئة جزيئات ثنائية الذرة وهذا هو الشكل الذي يوجد عليه العنصر بشكل طبيعي. بينما الماء الذي تتكون جزيئاته من ذرة أكسجين وذرتي هيدروجين فهو مركب. وكما أن الذرات يجب أن تكون متعادلة كهربيا فإن الجزئيات كذلك.

يسمى جزيء الهيدروجين جزيء ثنائي الذرة لأنه يتكون من ذرتين فقط. ومثله جزيئات الأكسجين O2 والنيتروجين N2 وعناصر الهالوجينات (انظري الكتاب لمعرفة الصيغ). وبالطبع يمكن أن تكون الجزيئات ثنائية الذرة مكونة من ذرتين مختلفتين كما في مركبات كلوريد الهيدروجين HCl وأول أكسيد الكربون CO.

أما الغالبية العظمى من الجزيئات فهي تتكون من أكثر من ذرتين سواء كانت متشابهة مثل جزيء الأوزون O3 أو غير متشابهة مثل جزيء الماء H2O أو جزيء الأمونيا NH3.

الأيونات Ions:

يعرف الأيون بأنه ذرة أو مجموعة من ذرات لها شحنة كلية أما سالبة أوموجبة. أما العدد الكلي من الشحنة الموجبة التي يحملها البروتون داخل النواة فهي تبقى ثابتة ولاتتغير بالتغيرات الحادثة في التفاعلات الكيميائية العادية، ولكن التغير يحدث بفقد أو كسب الإلكترونات ذات الشحنة السالبة. يتكون نتيجة فقد إلكترون أو أكثر من ذرة متعادلة تكون ما يعرف بالكاتيون cation وهو الأيون الذي يحمل شحنة كلية موجبة. فمثلا يمكن لذرة الصوديوم Na أن تفقد بسهولة إلكترونا ليتكون كاتيون الصوديوم الذي يمثل كالتالي Na^+.

ومن جهة أخرى فإن الأنيون anion هو الأيون الذي يحمل شحنة كلية سالبة نظرا لزيادة عدد الإلكترونات السالبة. وذلك كما في حالة الكلور Cl الذي يمكن أن يكتسب إلكترونا ليصبح أنيون الكلوريد Cl^-.

يطلق على كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) مركب أيوني لأنه مكون من كاتيونات وأنيونات.

يمكن للذرة أن تفقد أو تكتسب أكثر من إلكترون والجدول 2 . 11 يوضح أمثلة على هذا مع أمثلة أخرى موجودة في الكتاب، هذا النوع من الأيونات يسمى أيون وحيد الذرة. ومن الجدول11 .2 يتضح أنه في فيما عدا بعض الاستثناءات فإن الفلزات تعمد إلى تكوين كاتيونات، وتتكون الأنيونات من اللافلزات.

هذا بالاضافة إلى حالة ما تتحد ذرتين أو أكثر لتكون أيونات تحمل شحنات سالبة أو موجبة .

2. 6 الصيغ الكيميائية Chemical Formulas:

يستخدم الكيميائيون الصيغ الكيميائية chemical formula للتعبير عن تكوين المركبات الجزيئية والأيونية بدلالة الرموز الكيميائية للعناصر. والمقصود بتكوين الجزيء نسب الذرات إلى بعضها البعض إلى جانب نوع الذرات الموجودة في الجزيء وهنا سنهتم بنوعين من الصيغ – الصيغ الجزيئية والصيغ الأولية.

الصيغ الجزيئية Molecular Formulas

توضح الصيغة الجزيئية Molecular formula العدد الصحيح من ذرات كل عنصر يدخل في تركيب أصغر وحدة للمادة وهي الجزيء. وقد وضعنا صيغ كيميائية لكل جزيء ناقشناه فيما سبق. أي أن الصيغة الجزيئية للهيدروجين هي H_2 وللاكسجين هي O_2 وللأوزون O_3 وللماء H_2O. يمثل العدد السفلي المجاور لرمز العنصر عدد ذرات هذا العنصر في الصيغة الكيميائية الممثلة للجزيء. لاحظي أننا لم نضع أي رقم عند ذرة الأكسجين في جزيء الماء إذ من المفهوم أن هذا يمثل وجود ذرة واحدة حيث أن الرقم واحد لايكتب أبدا في الصيغ. يسمى كل من الأكسجين O_2 والأوزون O_3 متأصلات allotropes للأكسجين.

وتعرف المتأصلات بأنها شكلين أو أكثر يمكن أن يوجد عليها العنصر الواحد. وتظهر ظاهرة التأصل في عدد آخر من العناصر من أشهر الأمثلة عليها متأصلات الكربون في الشكلين الألماس diamond والجرافيت graphite اللذان يبديان اختلافات واضحة عن بعضهما البعض في الخواص الفيزيائية التي تنعكس على كل من المظهر الخارجي وكذلك على أسعارهما.

الصيغ الأولية Empirical Formulas

يستخدم مركب فوق أكسيد الهيدروجين hydrogen peroxide كعامل مطهر وفي عمليات إزالة اللون للأنسجة والشعر. لهذا المركب الصيغة الجزيئية H2O2 التي تعني أن كل جزيء منه يحتوي على ذرتي هيدروجين وذرتي أكسجين أي أن النسبة بينهما هي 2 : 2 أي 1 : 1 وهذه القيمة الأخيرة هي التي تمثل نسبة الذرات في الصيغة الأولية للجزيء التي هي OH. وعليه فإن الصيغة الأولية Empirical formulas هي التي تعطي الذرات المكونة للجزيء ونسب وجودهم بأصغر نسبة أرقام صحيحة ولكنها ليست بالضرورة العدد الصحيح للذرات.ويمكن أيضا أن نأخذ جزيء الهيدرازين N2H4 المستخدم كوقود للصوارخ، كمثال آخر في هذا المركب نسبة عدد ذرات النيتروجين إلى الهيدروجين هي 1 : 2 أي أن الصيغة الأولية له هي NH2 وتمثل الصيغة الجزيئية العدد الحقيقي لذرات النيتروجين والهيدروجين.

تعتبر الصيغ الأولية أبسط صورة لصيغة كيميائية تكتب باختزال الأرقام الممثلة لعدد الذرات في الجزيء إلى أبسط رقم صحيح. ولكن الصيغ الكيميائية هي الشكل الحقيقي لصيغة المركب. فإذا عرفنا صيغة المركب الكيميائية سهل علينا معرفة صيغته الأولية ولكن العكس غير صحيح. وعلى هذا يبرز التساؤل إذن لماذا يهتم الكيميائيون كثيرا بمعرفة الصيغ الأولية وكما سنرى لاحقا في الباب الثالث فإن التحاليل الكيميائية للمركبات المجهولة غالبا ما تعطي قيم العدد ذرات الصيغة الأولية التي بقدر آخر من المعلومات يمكن استخدامها لمعرفة الصيغة الجزيئية.

ومن الجدير بالذكر أن لكثير من المركبات صيغة أولية تتفق تماما مع الصيغة الجزيئية للمركب. وذلك مثل جزيئات الماء والأمونيا وثاني أكسيد الكربون والميثان.

يوضح المثالين المحلولين 2 . 2 و 2 .3 طرق كتابة الصيغ الجزيئية من نماذج جزيئية موضحة في الأشكال المقابلة وطريقة كتابة الصيغة الأولية.

صيغ المركبات الأيونية Formula of Ionic Compounds

غالبا ما تتفق صيغ المركبات الأيونية مع صيغتها الأولية وذلك بسبب أن المركبات الأيونية لاتتكون من وحدات جزيئية منعزلة. على سبيل المثال إذا أخذنا مركب كلوريد الصوديومNaCl الذي يتكون من كاتيون الصوديوم Na^+ وأنيون الكلوريدCl^- بأعداد متساوية تماما تترتب في شبكات ثلاثية الأبعاد الشكل2 . 13. وفي هذا المركب تكون نسبة الكاتيونات إلى الأنيونات مساوية 1 : 1 أي أن المركب متعادل كهربيا.

وكما يتضح من الشكل 2 . 13 فإن كاتيون الصوديوم ليس مرتبطا بأنيون كلوريد واحد ولكنه في الحقيقة محاط بستة أيونات كلوريد والعكس أيضا. وعليه فإن NaCl هي الصيغة الأولية لمركب كلوريد الصوديوم. وقد تختلف الصيغة الفعلية في مركبات أيونية أخرى ولكن ترتيب الأيونات يظل بشكل يضمن التعادل الكهربي. لاحظي أن الشحنات للكاتيون والأنيون لاتكتب على الصيغة الجزيئية للمركب الأيوني.

وليكون المركب الأيوني متعادلا يجب أن يكون مجموع الشحنات على الكاتيون والأنيون مساويا للصفر. فإذا كانت القيمة العددية للشحنة على الأنيون مختلفة عن القيمة العددية للشحنة الموجودة على الكاتيون فإننا نطبق القاعدة التالية : توضع قيمة الشحنة على الكاتيون مكان عدد الذرات الخاص بالأنيون وتوضع قيمة شحنة الأنيون مكان عدد الذرات الخاص بالكاتيون.

أما إذا كانت القيم متساوية فلا يكتب أي شيء وكذلك لو كانت قيمة الشحنة 1 فهي لاتكتب أيضا. للأمثلة التمارين انظري الكتاب صفحة 58.

2 . 7 تسمية المركبات Naming Compounds

عندما كانت الكيمياء علما ناشئا كان عدد المركبات المعروفة محدودا وكان من السهل حصرهم وحفظ أسماءهم وكان الاسم يطلق على المادة بناءا على مظهرها أو خواصها أو المصدر الذي استخرجت منه أو استخداماتها، كما في المركبات الأتية :

حليب المغنيسيا milk of magnesia

الغاز المضحك laughing gas

الحجر الجيري limestone

الصودا الكاوية caustic soda

صودا الغسيل washing soda

صودا الخبز baking soda

ولكننا في الوقت الحالي نمتلك أكثر من20 مليون مركب كيميائي مما يجعل استظهار اسماءهم عملية شائعة لو لم تكن هناك طريقة محددة القواعد لإطلاق الأسماء عليهم وهذا ما جعل العلماء يتفقون على مجموعة من القواعد للتسمية هذه القواعد أصبحت مقبولة من العلماء في شتى أنحاء العالم مما سهل تسمية أي مركب بطريقة متفق عليها سهلت دراسة علم الكيمياء وتبادل المعلومات بين الدراسين عبر العالم.

وقبل أن نبدأ في وضع قواعد عملية التسمية nomenclature فإن علينا تحديد ما إذا كانت المادة عضوية أو غير عضوية. فالمادة العضوية هي المادة التي تحتوي على كربون مرتبط عادة بهيدروجين أو نيتروجين أو أكسجين أو كبريت. وفيما عدا ذلك فإن جميع المواد الأخرى التي فيها عناصر أخرى هي مواد غير عضوية، ولكن هناك بعض الاستثناءات فمثلا اتفق على اعتبار المركبات الآتية مركبات غير عضوية رغم احتواءها على كربون.

المركبات الأيونية Ionic Compounds

حددنا في البند 2 . 5 أن المركبات الأيونية تتكون من كاتيونات وأنيونات. وهنا يجب أن ننوه إلى أنه فيما عدا أيون الأمونيوم +NH4 فإن جميع الكاتيونات هي أيونات موجبة لفلزات. وعند التسمية لايختلف اسم الكاتيون عن اسم الفلز الذي تكون منه. ويمكن اعتبار العديد من المركبات الأيونية أنها مركبات ثنائية binary compounds أو أنها مركبات تكونت من عنصرين. وفي هذا النوع من المركبات يسمى أولا الكاتيون يتبعه اسم الأنيون المشتق من العنصر اللافلزي (عكس الترتيب للتسمية في اللغة العربية فنحن نقول كلوريد الصوديوم وبالانجليزية يقال sodium chloride) وكما هو ملاحظ فإننا لتسمية الأنيون نضع النهاية "يد" على اسم العنصر اللافلزي فيصبح الكلور كلوريد وبالمثل بالانجليزية تضاف النهاية ide بعد اسم اللافلز وهو في المثال السابق chloride وبالمثل في الحالات الآتية :

Potassium bromide KBr

Zinc iodide ZnI2

Aluminum oxide Al2O3

يوضح الجدول 2 . 2 تغير اسماء الأنيونات المتكونة للافلزات الجدول الدوري مقسمة حسب مجموعات كل عنصر في الجدول الدوري.

وتستخدم النهايه يد ide أيضا لمجموعات أنيونية تحتوي على عناصر مختلفة مثل مجموعة الهيدروكسيد hydroxide OH— ومجموعة السيانيد cyanide CN— .وبذلك يسمى المركب LiOH هيدروكسيد الليثيوم lithium hydroxide ويسمى KCN سيانيد البوتاسيوم Potassium cyanide هذا النوع من المركبات يسمى المركبات الثلاثية ternary compounds بمعنى أن المركب يحتوي على 3 عناصر. يوضح الجدول 2 . 3 قائمة باسماء عدد من الكاتيونات والأنيونات الشائعة.

ملاحظه هامة جدا - اسماء العناصر الموجودة في الحالة الغازية باللغة الانجليزية تحتوي على النهاية جين gene التي تعني غاز هنا تكون اضافة النهاية "يد" على أصل الاسم فقط فنحن نقول هيدريد لأنيون الهيدروجين H— ونتريد للأنيون N3— وأكسيد للأنيون O2—.

تتميز العناصر الانتقالية بقدرتها على اتخاذ اكثر من عدد تأكسد على سبيل المثال يتخذ الحديد iron عدد تأكسد ثنائي في الأيون Fe^{2+} وعدد تأكسد ثلاثي Fe^{3+} وقد كان الكيميائين فيما مضى يفرقون بين حالتي التأكسد هذه باستخدام النهاية وز ous بعد اسم الفلز لحالة التأكسد الأقل فيقال حديدوز أو ferrous للأيون Fe^{2+} وتستخدم النهاية يك ic بعد اسم الفلز لحالة التأكسد الأعلى ويصبح الأيون Fe^{3+} حديديك أو .ferric

والمشكلة في هذه الطريقة أنها لاتعطي فكرة عن عدد التأكسد للفلز فلا تقدم أي مساعدة في معرفة عدد التأكسد من الاسم فقط فمثلا أيونات النحاسيك هي الاسم الذي يطلق للنحاس في حالة التأكسد الثنائية Cu^{2+} بينما الحديديك هو اسم الحديد في حالة تأكسده الثلاثية. وهناك بعض الفلزات (مثل المنجنيز) تظهر لها العديد من حالات التأكسد وليس فقط حالتين ليكون التمييز بينهما يطربقة "وز" و "يك" .

أما الطريقة الجديدة لتسمية هذا النوع من الأيونات بطريقة تسمح باظهار عدد تأكسد الفلز فهي طريقة العالم ستوك Stock التي تتضمن كتابة اسم الفلز متبوعا بقيمة عدد تأكسده بالأرقام الرومانية بين قوسين دائريين على أن لا تترك مسافة بين أخر حرف في اسم الفلز والأقواس التي تحتوي على عدد التأكسد.

المركبات الجزيئية Molecular Compounds

تتميز المركبات الجزيئية أنها بعكس المركبات الأيونية توجد على هيئة جزيئات منفردة. وهي عادة ما تتكون من عناصر غير فلزية (لافلزات أو أشباه فلزات) (الشكل 2 . 10). العديد من المركبات الجزيئية تكون على هيئة مركبات ثنائية لذلك فإن تسميتها تشبه طريقة تسمية المركبات الأيونية الثنائية. حيث يسمى أول عنصر في الصيغة أولا ثم يسمى العنصر الثاني بإضافة النهاية "يد" او ide لأصل اسم العنصر.

ومن المتعارف علية أن بعض أزواج العناصر تكون أكثر من مركب. وللتمييز بين هذه الحالات نستخدم البادئات الاغريقيةGreek prefix الموجودة في الجدول 2. 4 للتعبير عن عدد ذرات العناصر الموجودة التي من أمثلتها أكاسيد الكربون والكبريت والنيتروجين.

مع وجوب اتباع القواعد التالية :

تحذف البادئة mono التي تعني أحادي عند تسمية العنصر الأول مثلا المركب PCl3 يسمى phosphorus trichloride وليس monophosphorus trichloride حيث أن غياب البادئةmono في حالة تسمية العنصر الأول تعني وجود ذرة واحدة منه.

في حالة تسمية الأكاسيد يحدث في بعض الأحيان أن يحذف الحرف a من نهاية البادئة مثلا في حالة تسمية N2O4 يسمى dinitrogen tetroxide وليس dinitrogen tetraoxide.

يشذ عن قاعدة استخدام البادئات لأرقام العناصر في المركبات التي تحتوي على هيدروجين التي تعرف عادة باسماءها الشائعة. للأمثلة انظري الكتاب.

لاحظي من الأمثلة أنها لاتتبع قواعد معينة حتى في طريقة كتابتة صيغها (قارني بين الماء وكبريتيد الهيدروجين) ولكنها تحفظ كما هي.

التماثل

التماثل (symmetry)

صفه تمتاز بها الجزيئات التي يمكنها التواجد بوضعيات في الفراغ باكثر من اتجاه ولا يمكن التمييز بين هذه الاوضاع بحيث يمكننا وصف هذه الجزيئه باي وضعيه من هذه الاوضاع ويعتمد مقدار تماثل الجزيئه على توفر المجاميع او الذرات المتشابهه وموقعها في الجزيئه واتجاهها الفراغي حول مركز الجزيئه .

لناخذ جزيئة الهيدروجين H2 وجزيئة HCl ونرى مقدار الثماثل فيهما:

الوضعيه A الوضعيه B



الوضعيه A $\approx$ الوضعيه B بعمليه واحده فقط دوران حول المحور نصف دوره كامله 180O الوضعيتان لايمكن التمييز بينهما:

الوضعيه ACالوضعيه B

H H-Cl ← 180^{o} Cl ← 180^{o} HCl

الوضعيهA تكافأ الوضعيه B بعمليتين دوران حول المحور بدوره كامله 360O.

وبهذا يمكن القول ان التماثل في جزيئة H2 اعلى من التماثل في جزيئة HCl

.

بين A و C هناك تمييز بين الوضعيتين لان H تقع باتجاه المحور X في الوضعيه A في حين تقع باتجاه المحور X- في الوضعيه C بين A و B الوضعيتان لايمكن التمييز بينهما اي متشابهتان تماما.

عنصر التماثل :

هوعنصر هندسي يتواجد في الجزيئه او يتقاطع معها والتي تتم من خلاله عمليات التماثل التي توصلنا الى لايمكن التمييز بينها وبين الوضعيه الاوليه , ويرمز له بحرف باللغه الانكليزيه متفق عليه .

ملاحظه :

يجب معرفة الشكل الهندسي الفراغي للجزيئه قبل البدء باستخراج عناصر التماثل .

عملية التماثل :

هي عمليه دورانيه او انعكاسيه او دورانيه انعكاسيه حول عنصر التماثل تنقل ذره الى موقع ذره اخرى مشابهه لها وتتكرر عمليات التماثل حتى رجوع الجزيئه الى وضعيتها الاصليه وعدد عمليات الدوران توضع كرقم اعلى رمز عنصر التماثل مثلا C2 فالرقم 2 يعنى ان هناك عمليتين دوران اجريت حول المحور C .

مجموعة التماثل point group :

هي تمثل مجموعة عمليات التماثل التي اجريت على جزيئة ما وادت بها الى ان تعود الى وضعيتها الاصليه ويرمز لها برمز سمي رمز Schoenflies نسبه الى العالم الذي وضعه .

عناصر التماثل :

يوجد خمس انواع من عناصر التماثل هي :

مركز التماثل او مركز الانقلاب (center of symmetry or inversion center) ويرمز له بالحرف i

محور الدوران (rotation axis) ويرمز له بالحرف c

مستوي التماثل أو مستوي المرآة (plane of symmetry or mirror plane) ويرمز له σ

محور الدوران الانعكاسي (rotation reflection axis) ويرمز له بالرمز s

الهويه (identity) ويرمز له بالرمز E

مركز التماثل i :

يقال ان لجزيئه ما مركز تماثل اذا امكن تحريك كل ذره من ذراتها من خلاله الى الجهه الاخرى على نفس الاستقامه والى نفس البعد الاول فتقع على ذره من نفس النوع , لمرك الجزيئه التي لها مركز تماثل تكون فيها الذره الموجوده في الاحداثي (x , y) هناك ذره اخرى بفس النوع في الاحداثي (-x , -y) ونلاحظ ان هاتين النقطتين المستقيم الواصل بينهما يمر بنقطة الاصل في الاحداثي الديكارتي(مركز التماثل), وقد يكون ذره مركزيه أو منتصف اصره مركزيه أو منتصف سطح جزيئه ذات شكل هندسي متناظر(مربع , مستطيل , مسدس , مثمن) .

أمثله : جزيئات BeH_2 و N_2O_2

نلاحظ ان ذرات الاوكسجين تقعان على نفس البعدعن نقطة الاصل (مركز التماثل) وبنفس الاستقامه وكل ذره هي معكوس احداثيات الذره الاخرى , وكذلك بالنسبه لذرات النيتروجين وايضا نفس الشئ ينطبق على ذرتي الهيدروجين في حين لو اخذنا الجزيئه BCl_3 فهي لا تحتوي على مركز تماثل حيث نلاحظ ان معكوس احداثيات اى ذره من ذرات الكلور لايحتوي على ذرة كلور يجب ان تكون جميع الذرات لها معكوس مشابه اي ذره مشابهه عبر مركز الجزيئه لكي يتحقق للجزيئه عنصر تماثل والذي هو مركز التماثل .

س : بين اي من الجزيئات الاتيه لها مركز تناظر :

,C_2H_2 , C_3H_6 , H_2O , C_2HCl_2Br , cis – $Pt(NH_3)_2Cl_2$, cyclobutan ,
SF_6 , SF_5 , benzene , CH_4 , trans – $C_2H_2Br_2Cl_2$, OH^- , Cl_2 , H_2O_2
cyclopentan ,

محور الدوران C :

هو خط مستقيم وهمي (محور) وهوعلى نوعين الاول يمر من خلال الجزيئه والثاني يكون عمودي على مستواها الافقي , اذا امتلكت هذا المستوى , والمحور الثاني هو المحور الرئيسي (بحيث اذا دارت هذه الجزيئه حوله بزاويه معينه ب n من المرات نتج عن ذلك جزيئه لايمكن تمييزها عن الجزيئه الاصليه (اي ترجع الجزيئه الى وضعيتها الاوليه) , وتمثل عدد مرات الدوران او عدد عمليات التماثل برقم يوضع على الجهه اليمنى السفليه من الحرف C , وفي بداية الحرف يوضع رقم يمثل عدد المحاور .

مثلا $2C_3$: محورين دوران للجزيئه , تجرى حول المحور ثلاثة عمليات تماثليه

استخراج عدد مرات الدوران (عمليات التماثل) :

ان الزاويه حول المحور تساوي 360 درجه , وان المحور قد يكون عمودي على مستوي الجزيئه (المحور الرئيسي) واعتياديا يكون محور واحد , وقد يقع في مستوي الجزيئه ومنطبقا على احد الاواصر بين الذره المركزيه والذرات الاخرى واعتياديا تتواجد في الجزيئه عدة محاور من هذا النوع ,

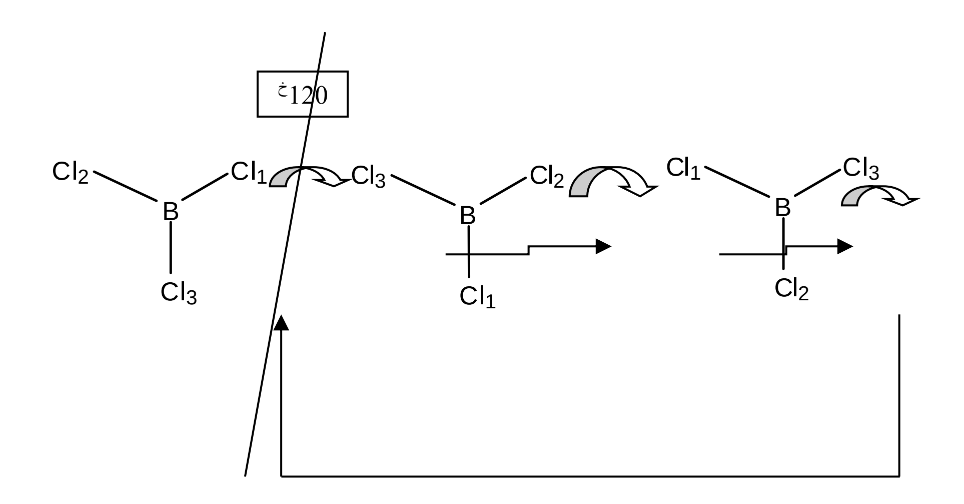
وبما ان عملية التماثل هي نقل ذره الى موقع ذره مشابهه فان عدد مرات النقل التي توصلنا الى وضعية الجزيئه الاصليه هي عدد مرات الدوران ويمكن استخراجها حسابيا من القانون ك

$$n = 360 \div rotation.....angle$$

زاوية الدوران :

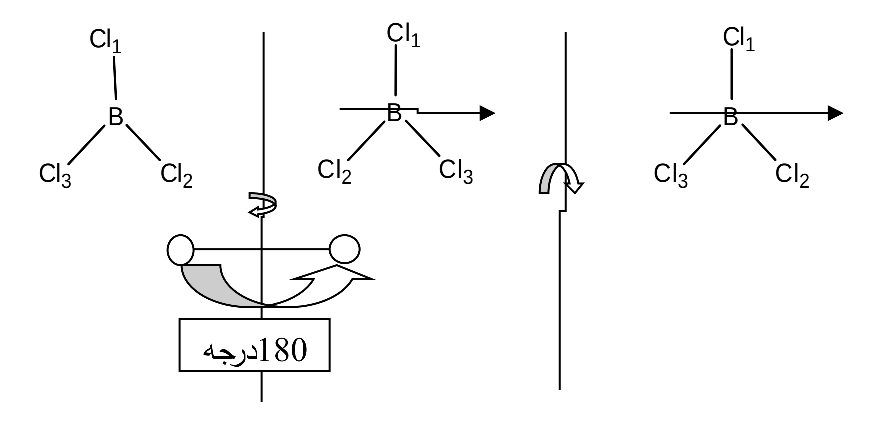
هي الزاويه حول محور الدوران التي من خلالها تنتقل ذرة ما الى اقرب ذره مشابهه مجاوره وهي تتكرر حتى تصل هذه لمركزي هـ مكانها الاولي فلو كانت زاوية الدوران للذرات 90 درجه حول محور عمودي على مستوي الجزيئه فان n تساوي 360 / 90 = 4 , لذلك يرمز لهذه العمليه وعنصر تماثلها ب C4.

وفي حالة كون المحور يقع في مستوي الجزيئه فهنا نذكر عدد المحاور في بداية الحرف والجزيئه السابقه يكون عنصر التماثل الاخر لها هو 2C2 (الجزيئه هي مربع مستوي XY4)



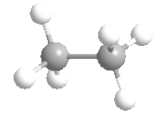
المحور عمودي على مستوي الجزيئه وتحدث حوله ثلاث عمليات تماثليه للوصول الى الوضعيه الاصليه فيكون التماثل C3

ملاحظه : ان هذه الجزيئه تقع جميع ذراتها في مستوي واحد فهناك محاور دوران ضمن هذا المستوي عددها ثلاثه كل محور يقع بامتداد كل اصره



عمليتين تماثل تجري حول كل محور فيكون عنصر التماثل $3C_2$

مثال : اوجد انواع محاور التناظر للجزيئه B_2Cl_3 ؟



ملاحظات :

الذرات التي يمر خلالها محور الدوران لاتغير مواقعها اثناء عمليات التماثل (الدوران حول المحور) .

المحور الذي يمر باستقامة اصرتين عبر مركز التناظر تكون عدد مرات الدوران (عمليات التماثل) مالانهايه وعنصر التماثل C^{∞}

الازواج الالكترونيه غير التآصريه لاتدخل في حسابات الثماثل

س : اوجد محاور التناظر للجزيئات الاتيه :

PF_3 , C_5H_5 , SO_2F_2 , CO_2 , XeO_4 , $Co(CN)_6^{-3}$

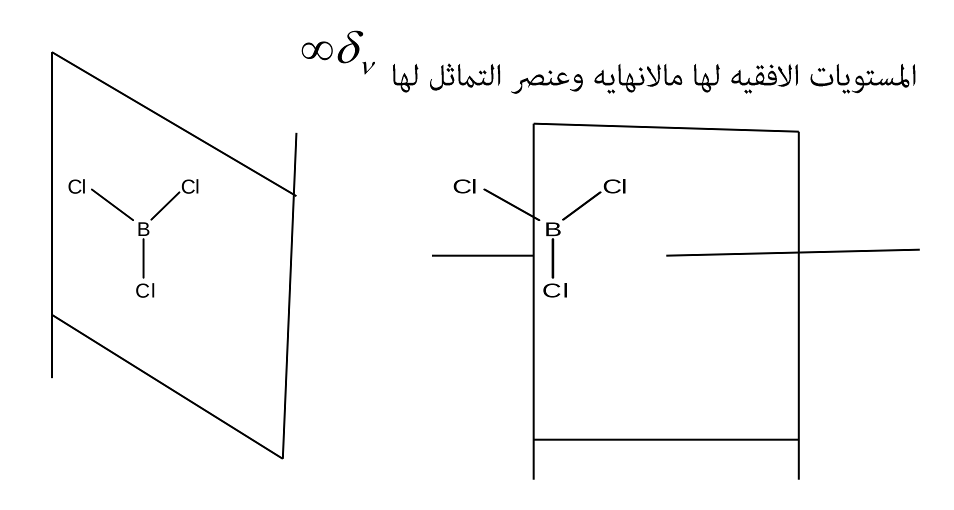
مستوي التماثل σ :

هو المستوي الذي يشطر الجزيئه بطريقة ما بحيث ان جزئها في جانب منه هو صوره مرآتيه للجزئها في الجانب الثاني له .

أنواع مستويات التماثل :

مستوي تماثل هو نفسه مستوي الجزيئه التي ذراتها تقع في مستوي واحد ويرمز له hσ (horizontal افقي) واذا احتوت عليه الجزيئه فهو واحد على الاغلب ويكون عمودي على محور الدوران الرئيسي للجزيئه (n له اكبر مايمكن) ويتوفر في الجزيئات التي تحتوي على ذرات متشابهه في النوع والموقع الفراغي الانعكاسي حول الذره لمركزي هاو مركز التماثل .

مستويات تشطر الجزيئه الى قسمين متماثلين وهذه المستويات تمر من خلال الجزيئه ويرمز له vσ (vertical عمودي) وهذه المستويات تكون عموديه على مستوي الجزيئه ويذكر عدد المستويات برقم في بداية الرمز , الجزيئات الخطيه يكون عدد المستويات الافقيه لها مالانهايه وعنصر التماثل لها $\infty\delta_v$



مستويات تشطر الجزيئه الى قسمين متماثلين وينصفان الزوايا التي تتكون بين محورين افقيين متعامدين C2 تحتويهما الجزيئه ويرمز له dσ

س : اوجد مستويات التماثل للجزيئات الاتيه :

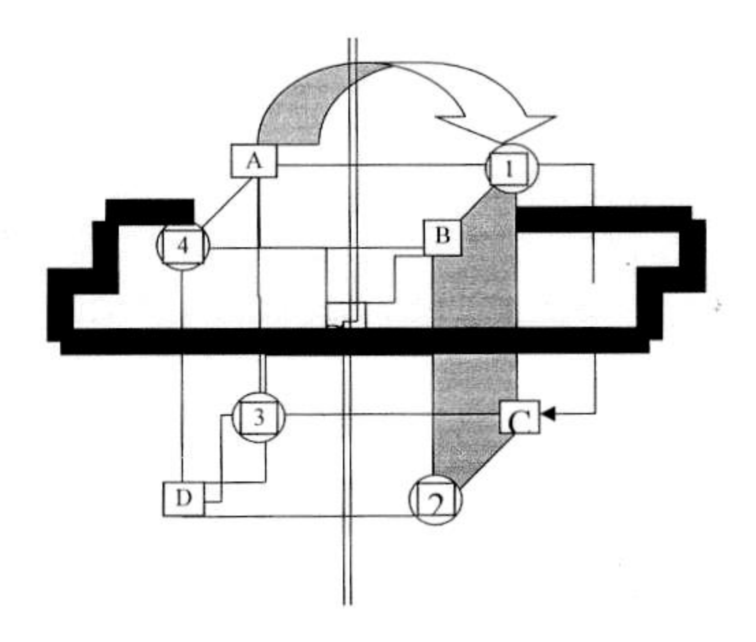
CH_3Cl , H_2O , PF_5 , BCl_3 , HCl , C_5H_5 , CH_2ClBr , SO_2F_2

محور الدوران الانعكاسي S :

هو عنصر تماثل مكون من محور تماثل ومستوي افقي متعامدان مع بعضهما وكلاهما ينتجان عملية التماثل المتضمنه دوران حول المحور متبوع بانعكاس عبر المستوي , ويرمز له بالحرف S واسفله رقم يبين عدد طيات محور الدوران المتبوعه بالانعكاس وفي بدايته رقم يشير الى عدد المحاور التي ممكن ان تشترك بالعمليه التماثليه , العمليه تتضمن طيه حول محور متبوعه بانعكاس عبر مستوي .

تنقل ذره الى موقع ذره ثانيه مشابهه وتنتهي عملية التماثل حتى الوصول الى موقعها الاولي .

لنأخذ جزيئة الميثان ذات الشكل رباعي السطوح والتي تقع ذرات الهيدروجين على اركان مكعب كما في الشكل :



لنتابع الذره A طيه حول المحور تاخذ الموقع 1 انعكاس عبر المستوي تاخذ مكان الذره C , ثم طيه حول المحور تاخذ الموقع 2 ثم انعكاس عبر المستوي تاخذ موقع الذره B , ثم طيه حول المحور تاخذ الموقع 4 ثم انعكاس عبر المستوي تاخذ موقع الذره D , ثم طيه حول المحور تاخذ الموقع 3 ثم انعكاس عبر المستوي ترجع الى وضعها الاولي

عدد الطيات المتبوعه بالانعكاس هي 4 وبما ان هناك ثلاثة محاور يمكن ان يحدث عندها التماثل , لذلك يكون عنصر التماثل 3S4

س : اوجد نوع وعدد محاور الدوران الانعكاسيه للجزيئات الاتيه :

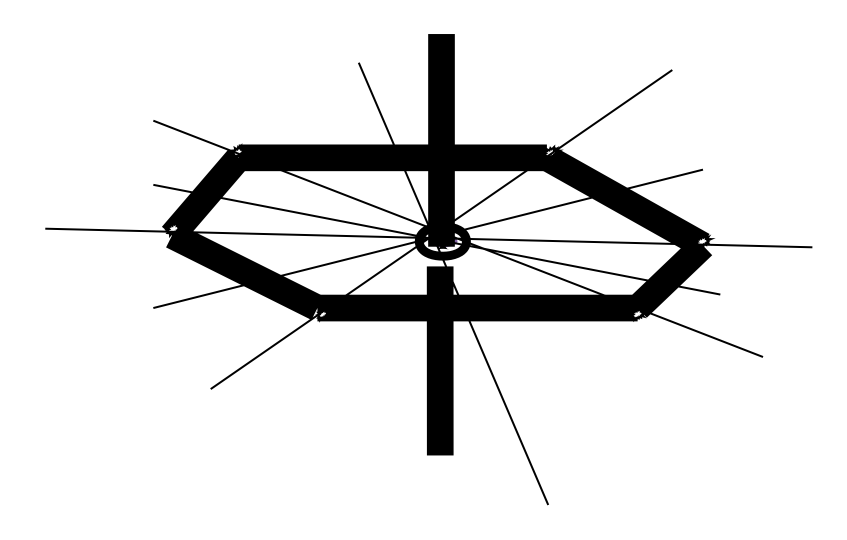
PF_6 , SF_6 , C_2H_4 , trans – $Co(NH_3)_4Cl_2$, C_2H_6 , BF_3

الهويه E :

وهي عنصر التماثل الذي اذا لاتملكه الجزيئه فهذا يعني ان لاوجود لها , حيث لاتجري اي عملية تماثل لتحقيق الهويه ولكل جزيئه هويتها .

مثال : اوجد عناصر التماثل لجزيئة البنزين ؟

الحل : نرسم الشكل الهندسي الفراغي للجزيئه



المحاور : المحور الرئيسي C_6, المحاور في مستوي الجزيئه $6C_2$

المستويات : σ h, σ6 v

مجموعات التماثل (point groups) :

هي رمز يدل على مجموعه من عناصر التماثل تتواجد في الجزيئه, لذلك صنفت عناصر التماثل اعتمادا على نوعها الى مجاميع سميت مجاميع التماثل ورمز المجموعه يدل على الانواع الرئيسيه لعناصر التماثل التي تحتويها , لذلك تعرف مجموعة التماثل للجزيئه بانها المجموعه الكامله من عمليات التماثل والتي تنفذ على الجزيئه , وهي :

مجموعة التماثل	الوصف
C1	الجزيئه لاتحتوي اي عنصر تماثل(chiral center)
CS	= تحتوي فقط على مستوي تماثل
Ci	= تحتوي فقط على مركز تماثل
Cn	= تحتوي فقط على محور تماثل ذو n من الطيات
Cnh	= تحتوي على محور تماثل ومستوي افقي
Cnv	= تحتوي على محور تماثل ومستوي عمودي
Dn	= تحتوي على المحور العمودي على مستوي الجزيئه متعامدا مع المحاور التي ضمن مستوي الجزيئه
Dnh	= تحتوي على المحاور المتعامده وعلى المستوي الافقي المتعامد مع المحور الرئيسي

D_{nv}	= تحتوي على المحاور والمستوي الافقي والمستوي العمودي
D_{nd}	= تحتوي على المحاور والمستويات $d\sigma$ التي تنصف تلك المحاور
S_n	= تحتوي على محاور الدوران الانعكاسيه فقط.
T_d	= لها شكل رباعي السطوح وفيها عناصر تناظر اخرى
O_h	= لها شكل ثماني السطوح وفيها عناصر تناظر اخرى
I_h	= لها شكل icosahedrons مثل $B_{12}H_{12}$

ملاحظه : راجع كتاب :

Physical Chemistry by F.Daniels and R.A.Alberty 4E P.434

س : اكمل الفراغات الاتيه :

الجزيئه	مجموعة التناظر	عناصرالتناظر؟
CHFBrCl	C1	
CH2ClF	CS	
C2Cl2Br2H2	Ci	
H2O2	C2	
CH2Cl2	C2V	
CH3Cl3	C3V	
XeOF4	C4V	
CO	$C_{\infty V}$	
C2H2Cl2	C2h	
BF3	D3h	
مربع مستوي Pt(Cl)4	D4h	
C2H2	$D_{\infty h}$	
C3H4	D2h	

C_2H_6	D_{3h}	
$B(OH)_3$	C_{3h}	
C_2H_4	D_{2h}	
CH_4	T_d	
SF_6	O_h	
$B_{12}H_{12}$	I_h	

الحسابات الكيميائية

يلاحظ الإنسان كثيراً من الظواهر في الكون ويرغب في دراستها بشكلٍ مفصل، وللوصول إلى ذلك لابد له من عمل إحصائيات وإجراء حسابات حتى يستطيع التعبير عن الظاهرة بشكلٍ دقيق، ويتمكن من مقارنتها بظواهر أخرى. ولذلك نجد أن غالب العلوم يرتبط بها جانبٌ رياضي بالإضافة إلى الجانب الوصفي الذي يوضح ظواهرها. ومن هذه العلوم الكيمياء؛ فالإنسان لاحظ كثيراً من الظواهر والتفاعلات والخواص الكيميائية في الكون منذ الأزل، وللتوسع في فهمها سعى الإنسان إلى دراسة الجانب الحسابي لهذه الظواهر والتفاعلات ليتعرف بشكلٍ دقيق على كميات المواد المتفاعلة والناتجة، والمكونات الدقيقة لهذه المواد بالإضافة إلى خصائصها ليتمكن من مقارنتها والاستفادة تطبيقياَ منها بشكل صحيح ودقيق.

وسنعرض في هذا الفصل مقدمة عن التفاعلات الكيميائية والحسابات المرتبطة بها تساعدنا على معرفة النسب الصحيحة التي يجب خلط المواد الكيميائية بها عند إجراء التفاعلات، وكذلك سنتعرف على النسب الوزنية للعناصر المختلفة في المركبات، وسنعرض في النهاية للمردود النظري والمردود الحقيقي للتفاعلات الكيميائية لنتعرف على كفاءة هذه التفاعلات.

التفاعل الكيميائي

التفاعل الكيميائي هو عبارة عن التغيرات التي تحصل عندما تتفاعل العناصر أو المواد الكيميائية مع بعضها البعض لتكوين مركبات جديدة. وفي العادة تختلف المركبات المتكونة في مظهرها وخصائصها عن المواد التي تكونت منها. ومن أمثلة التفاعل بين العناصر تفاعل معدن الصوديوم الصلب الفضي اللون النشط كيميائيا مع غاز الكلور الأصفر اللون والسام ليعطي مركب كلوريد الصوديوم (ملح الطعام) الصلب الأبيض اللون الذي يضاف إلى الأطعمة لإعطائها الطعم المقبول.

ومن أمثلة التفاعل بين المركبات تفاعل محلول حمض الهيدروكلوريك الحارق مع محلول هيدروكسيد الصوديوم الكاوي ليَعطي ملح الطعام والماء.

المعادلة الكيميائية الموزونة

يعبر عن التفاعل الكيميائي بكتابة معادلة كيميائية تظهر التغيرات التي تحدث نتيجةً للتفاعل الكيميائي، وتسمى المواد على يسار السهم المواد المتفاعلة (وهي المواد الموجودة قبل حدوث التفاعل)، والمواد على يمين السهم المواد الناتجة (وهي المواد المتكونة بعد انتهاء التفاعل). ويجب أن تكون المعادلة الكيميائية موزونة بحيث تحتوي على العدد نفسه من الذرات لجميع العناصر على طرفي السهم؛ ويتم ذلك من خلال وضع معاملات (أعداد) قبل المواد المتفاعلة والناتجة بحيث تتساوى أعداد الذرات على طرفي المعادلة، ولا يجوز إجراء أي تغيير في الأعداد الموجودة في داخل الصيغة الكيميائية للمركب.

ويمكن التعبير عن التفاعلات السابقة وهي تفاعل الصوديوم والكلور وكذلك تفاعل حمض الهيدروكلوريك وهيدروكسيد الصوديوم بالمعادلات التالية:

$$2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$$

$$HCl + NaOH \longrightarrow NaCl + H_2O$$

كذلك يعبر عن تفاعل الهيدروجين والأكسجين لتكوين الماء بالمعادلة التالية:

$$2H_2 + O_2 \longrightarrow 2H_2O$$

وتظهر بعض الرموز بشكلٍ إضافي أحيانًا في المعادلة الكيميائية لتوضيح بعض صفات المواد المتفاعلة أو الناتجة، أو توضيح بعض شروط التفاعل؛ ومن هذه الرموز:

رمز المادة الغازية: يظهر الرمز (g – gas)، وأحيانًا يوضع الرمز (↑) لتوضيح تكون ناتج غازي بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة السائلة: يظهر الرمز (l – liquid) بعد رمز المادة المقصودة.

رمز المادة الصلبة: يظهر الرمز (s – solid)، وأحيانًا يوضع الرمز (↓) لتوضيح تكون ناتج صلب بعد رمز المركب المقصود.

رمز المادة في محلول مائي: يظهر الرمز(aq - aqueous) بعد رمز المادة المقصودة.

وفي العادة توضع شروط التفاعل الكيميائي من ضغط وحرارة وعوامل مساعدة فوق السهم في المعادلة الكيميائية ، والإشارة (Δ) فوق السهم تدل على أنه يجب تسخين المواد المتفاعلة لكي يحدث التفاعل.

والمعادلة التالية لتحلل بيكربونات الصوديوم (مسحوق الخبيز – البيكنج باودر) عند عمل الحلويات توضح بعض هذه الرموز.

$$2NaHCO_3\,(s) \xrightarrow{\Delta} Na_2CO_3\,(s) + CO_2\,(g) + H_2O\,(g)$$

أنواع التفاعلات الكيميائية:

توجد مجموعة كبيرة من أنواع التفاعلات الكيميائية وسنناقش في الجزء التالي بعض هذه الأنواع الهامة:

1) تفاعلات الاتحاد:

ويتم في هذه التفاعلات تحضير مركب كيميائي من اتحاد عنصرين أو مركبين أو أكثر مع بعضهم البعض، ومن أمثلة هذه التفاعلات تفاعلات تكوين الأمونيا NH3 (التي تستعمل في تصنيع السماد)، وتفاعل تكوين ثاني أكسيد الكبريت SO2 (الذي يسبب ظاهرة التلوث بالمطر الحامضي ويؤدي إلى موت أشجار الغابات)، وكذلك تفاعل تكوين غاز ثاني أكسيد الكربون CO2 (الذي يسبب ظاهرة الاحتباس الحراري التي تؤدي إلى ارتفاع درجة حرارة الأرض وزيادة انصهار الثلوج مما يؤدي إلى فيضان البحار والبحيرات وإغراق اليابسة).

$$N_2\,(g) + 3H_2\,(g) \longrightarrow 2NH_3\,(g)$$

$$S\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow SO_2\,(g)$$

$$C\,(s) + O_2\,(g) \longrightarrow CO_2\,(g)$$

2) تفاعلات الاحتراق (الأكسدة)

في هذه التفاعلات يتم حرق عنصر أو مركب مع الأكسجين، وتنطلق في الغالب كمية كبيرة من الطاقة، ومن أمثلة ذلك تفاعل الكربون مع الأكسجين الذي سبق ذكره ضمن تفاعلات الاتحاد، وكذلك حرق الميثان CH4 (الغاز الطبيعي) مع الأكسجين لإنتاج الطاقة، وحرق سكر الجلوكوز C6H12O6 في جسم الإنسان بشكل بطيء لإمداد الجسم بالطاقة.

$$CH_4 (g) + O_2 (g) \longrightarrow CO_2 (g) + 2H_2O (l)$$

$$C6H12O6 (s) + 6O_2 (g) \longrightarrow 6CO_2 (g) + 6H_2O (l)$$

3) تفاعلات التفكك

في هذه التفاعلات يتفكك مركب إلى مركبين أو أكثر، وكثير من هذه التفاعلات يتم بالحرارة، ومثال ذلك تفكك حمض الكربونيك الذائب في المشروبات الغازية إلى ماء وغاز ثاني أكسيد الكربون مما يسبب فوران المشروبات الغازية عند فتح علبها وتقليل الضغط عليها.

$$H_2CO_3 (aq) \longrightarrow CO_2 (g) + H_2O (l)$$

4) تفاعلات التبادل الأحادي

في هذا النوع من التفاعلات يحل عنصر كيميائي محل عنصر آخر في مركبه، وتتم هذه التفاعلات عادة في المحلول المائي؛ فمثلا عند وضع شريط من الخارصين في محلول كلوريد النحاس يلاحظ أن الخارصين يحل محل النحاس الذائب في مركبه ويترسب النحاس على سطح شريط الخارصين.

وقد أدت التجارب العملية إلى ترتيب العناصر في سلسلة النشاط الكيميائي(جدول) التي توضح أي المعادن يمكن أن يحل محل الآخر،حيث تحل العناصر في أعلى الجدول محل التي تليها في أسفله، ولا يحدث العكس.

جدول: سلسلة النشاط الكيميائي للمعادن

م	المعدن	الرمز	Metal
	الليثيوم	Li	Lithium
	السيزيوم	Cs	Cesium
	الروبيديوم	Rb	Rubidium
	البوتاسيوم	K	Potassium
	الباريوم	Ba	Barium
	السترانشيوم	Sr	Strontium

Calcium	Ca	الكالسيوم	
Sodium	Na	الصوديوم	
Magnesium	Mg	الماغنيسيوم	
Aluminum	Al	الألومنيوم	
Manganese	Mn	المنجنيز	
Zink	Zn	الخارصين	
Chromium	Cr	الكروم	
Iron	Fe	الحديد	
Cadmium	Cd	الكادميوم	
Cobalt	Co	الكوبالت	
Nickel	Ni	النيكل	
Tin	Sn	القصدير	
Lead	Pb	الرصاص	
Hydrogen	H	الهيدروجين	
Copper	Cu	النحاس	

	الفضة	Ag	Silver
	الزئبق	Hg	Mercury
	البلاتين	Pt	Platnium
	الذهب	Au	Gold

ويلاحظ أن المعادن الموجودة في بداية السلسلة معادن نشطة كيميائيَا فمثلا الصوديوم يتفاعل مع الماء والأحماض والكحولات مطلقًا كمية كبيرة من الحرارة تؤدي في العادة لحرائق، ولذلك يحفظ الصوديوم في الكيروسين، ويجب الحذر عند التعامل معه في المختبر. وكذلك تكون فإن المعادن في نهاية السلسلة أقل نشاطًا من المعادن الأخرى، ولهذا نجد الذهب خاملاً كيميائيَا ولا يذوب إلا في محلول حمض الهيدروكلوريك وحمض النيتريك (بنسبة 3 : 1)، ويسمى هذا الخليط الماء الملكي (Royal water).

والمثال التالي يوضح عملية إحلال المعادن محل بعضها في أملاحها:

وضح ماذا يحدث عند وضع قطعة من الكروم في محلول نترات الفضة؟

بالرجوع إلى الجدول يلاحظ أن الكروم يقع أعلى من الفضة في سلسلة النشاط الكيميائي، لذلك فإنه يحل محل الفضة كما يتضح من المعادلة التالية

$$Cr (s) + 3AgNO_3 (aq) \longrightarrow Cr(NO_3)_3 (aq) + 3 Ag (s)$$

وضح ماذا يحدث عند وضع قطعة من الرصاص في محلول كبريتات الألومنيوم؟

بالرجوع إلى الجدول يلاحظ أن الرصاص يقع أسفل الألومنيوم في سلسلة النشاط الكيميائي، لذلك فإنه لا يحل محله كما يتضح من المعادلة التالية

$$Pb (s) + Al2(SO_4)_3 (aq) \longrightarrow \text{No reaction}$$

4) تفاعلات التبادل المزدوج:

في هذا النوع من التفاعلات يتم تبادل بين أيونات مركبين مع تكون راسب ويسمى التفاعل (تفاعل ترسيب) أو مع تكون الماء ويسمى التفاعل (تفاعل معادلة).

كما يتضح من الأمثلة التالية:

$$NaCl (aq) + 3AgNO_3 (aq) \longrightarrow NaNO_3 (aq) + AgCl (s)$$

$$HCl (aq) + NaOH (aq) \longrightarrow NaCl (aq) + H_2O (l)$$

الحسابات الكيميائية

بعد أن تعرفت على أنواع التفاعلات الكيميائية سنتطرق بشكل مختصر إلى دراسة الحسابات الكيميائية المرتبطة بالتفاعلات،

والتي تمكننا من معرفة كميات المواد التي تتفاعل مع بعضها البعض، وكذلك الناتج المتكون عند حصول التفاعل، ولتوضيح ذلك لا بد من التذكير بالوزن الذري والوزن الجزيئ للمركبات والتعرف على مفهوم أساسي يساعد في الحسابات الكيميائية وهو مفهوم المول.

وقد سبق أن عرفنا أن الوزن الذري للعنصر يمكن إيجاده مباشرة من الجدول الدوري، أما الوزن الجزيئ للمركبات فهو مجموع الأوزان الذرية لجميع العناصر المكونة للمركب، ويتضح ذلك من المثال التالي:

ما هو الوزن الذري لكلٍ من الكربون والصوديوم والفضة؟

بالرجوع إلى الجدول الدوري

الوزن الذري للكربون = 12.0

الوزن الذري للصوديوم = 23.0

الوزن الذري للفضة = 107.9

ما هو الوزن الجزيئ للجزيئات التالية: الماء (H_2O)، ثاني أكسيد الكربون (CO_2)، كربونات الصوديوم (Na_2CO_3)؟

الوزن الجزيئ للماء (H_2O) $18 = (2 \times 1 + 1 \times 16)$

الوزن الجزيئ لثاني أكسيد الكربون(CO_2) $44 = (1 \times 12 + 2 \times 16)$

الوزن الجزيئ لكربونات الصوديوم

(Na_2CO_3) $106 = (2 \times 23 + 1 \times 12 + 3 \times 16)$

مفهوم المول:

لقد لاحظت من خلال المعادلات السابقة أن المعادلة الكيميائية تكتب عادة وتوزن بدلالة عدد الذرات أو عدد الجزيئات في هذه المعادلة، فمثلا، تتفاعل ذرة كربون مع جزئ من الأكسجين لتعطي جزيئًا من غاز ثاني أكسيد الكربون.

$$C(s) + O_2(g) \longrightarrow CO_2(g)$$

1-جزئ 1-جزئ 1- ذرة

وحيث إن الذرات والجزيئات متناهية في الصغر، ولا يمكن رؤيتها ولا عدها، أصبح هناك ضرورة للتعامل مع مضاعف عددي يمكن وزنه بسهولة، وهذا المضاعف العددي هو المول، ووزنه يساوي الوزن الذري للعناصر، أو الوزن الجزيئ للمركبات بالجرام، وهذا المضاعف العددي الكبير يساوي عدد أفوقادرو - (6.02 x 1023) الذي سُمِيَ بذلك نسبة للعالم أفوقادرو (1856-1776) الذي اشتغل بالحسابات الكيميائية ونستطيع تلخيص ذلك بالعلاقة:

1 مول من المادة = عدد أفوقادرو من وحداتها (6.02 x 1023) =

وزنها الذري أو الجزيئ بالجرام

ومن الواضح من الأمثلة السابقة أن أي عدد من المولات يمكن أن يتفاعل مع العدد المكافئ من مولات المادة الثانية ليعطي أيضًا العدد المكافئ من مولات النواتج، كما يتضح من المعادلة التالية. واعتماداً على معرفة عدد مولات المادة والجرامات المكافئة لها، يمكن إيجاد النسب الوزنية التي تتفاعل بها المواد، كما يتضح من المثال التالي :

$2Na$	+	Cl_2	$\longrightarrow$	$2NaCl$
2-atom		1-molecule		2- molecules
2-mol		1-mol		2-mol
2 (23) g		1 (2 x 35.5)		2 (23 + 35.5)
46.0 g		**71.0 g**		**117 g**

وهكذا. والمثال التالي يوضح كيفية حساب كمية المادة المتفاعلة مع مادة أخرى، وكمية المادة الناتجة:

ما هو وزن الكلور اللازم للتفاعل مع 12 جم من الصوديوم لتكوين كلوريد الصوديوم؟

ب- ما هو وزن كلوريد الصوديوم المتكون من التفاعل السابق؟

بكتابة المعادلة الموزونة السابقة تتضح النسب الوزنية التي يتم بها هذا التفاعل:

$2Na$	+	Cl_2	$\longrightarrow$	$2NaCl$
2-mol		1-mol		2-mol
2 (23) g		1 (2 x 35.5)		2 (23 + 35.5)
46.0 g		**71.0 g**		**117 g**
3g		**?**		**?**

ويمكن إيجاد المطلوب بالضرب التبادلي كما يلي:

كتلة الكلور اللازمة للتفاعل = (71.0 x 3) / 46.0 = 4.6 جم

كتلة كلوريد الصوديوم الناتج = (117 x 3) / 46.0 = 7.6 جم

كما يمكن إيجاد عدد الذرات أو الجزيئات في كتلة معينة من خلال العلاقة.

1 مول من المادة = عدد أفوقادرو من وحداتها (6.02 x 1023) =

وزنها الذري أو الجزيئ بالجرام

مثال: ما هو عدد الذرات في 11.5 جم من الصوديوم (الوزن الذري = 23.0)؟
بكتابة العلاقة:
1 مول من الصوديوم = عدد أفوقادرو من ذرات الصوديوم
(6.02 x 1023) = 23.0 جم
؟ 11.5 جم
فيكون عدد ذرات الصوديوم = (11.5 x 6.02 x 1023) / 23.0 = 3.01 x 1023

النسب الوزنية المئوية للعناصر في مركباتها:

يتم إيجاد النسب الوزنية المئوية للعناصر في مركباتها من خلال العلاقة.

النسبة الوزنية المئوية للعنصر =

عدد ذرات العنصر في المركب X وزنه الذري X 100

الوزن الجزيئ للمركب

ويجب أن يكون مجموع النسب المئوية لجميع العناصر في المركب = 100%

مثال: ما هي النسبة الوزنية المئوية للكربون والأكسجين في جزئ ثاني أكسيد الكربون CO2؟

% كربون = 1 X 12 X 100 = 27.3%

44

% أكسجين = 2X 16 X 100 = 72.3%

44

المردود النظري والمردود المئوي للتفاعل:

سبق أن تعرفنا عل طريقة حساب كمية المواد التي تتفاعل مع بعضها البعض، وكذلك حساب كمية الناتج المتكون،وهذه الكمية المحسوبة من الناتج المتكون تسمى المردود النظري للتفاعل، ولكن في حالات كثيرة لا يسير التفاعل بشكل كامل لتكوين الناتج فقط، ولذلك يلاحظ في حالات كثيرة أن المردود الحقيقي للتفاعل – وهي كمية الناتج التي نحصل عليها بالتجربة العملية- تكون أقل من الكمية المحسوبة، وللتعرف على كفاءة تفاعل ما فإننا نحسب النسبة المئوية لمردود التفاعل وهي:

النسبة المئوية لمردود التفاعل = المردود الحقيقيX 100

المردود النظري

وتختلف هذه النسبة حسب طبيعة التفاعل، وحسب كفاءة إجراء التجربة بشكلٍ دقيق، والمثال التالي يوضح ذلك:

ما هي كمية بروميد البنزين التي تنتج من تفاعل 15.0 جم من البنزين مع كمية كافية من البروم حسب المعادلة التالية:

$$C_6H_6 + Br_2 \longrightarrow C_6H_5Br + HBr$$

C_6H_6	C_6H_5Br
1-mol	1-mol
(6 x 12 + 6 x 1+) g	(6 x 12 + 5 x 1 + 79.9)
78.0 g	**156.9 g**
15g	**?**

كمية بروميد البنزين المحسوبة = 15 X 156.9 = 30.2 جم

78.0

ما هو المردود المئوي للتفاعل إذا كان الناتج الحقيقي للتفاعل 18 جم

النسبة المئوية لمردود التفاعل = المردود الحقيقيX 100

المردود النظري

النسبة المئوية لمردود التفاعل = X18.0 100 = 59.6 %

30.2

مسائل وتمارين

دأذكر معنى الرموز التالية التي قد تظهر في المعادلة الكيميائية:

أ- L ب- g ج- s د- aq هـ - Δ

ما هو الرمز الكيميائي لمسحوق الخبيز – البيكنج باودر؟ وضح كيفية عمله باستخدام المعادلة الكيميائية لتحلله.

زن المعادلات الكيميائية التالية:

أ) $H2 + N2 \longrightarrow NH3$

ب) $C + O2 \longrightarrow CO$

ج) $NaOH + H2SO4 \longrightarrow Na2SO4 + H2O$

د) $CH4 + O2 \longrightarrow CO2 + H2O$

4) أذكر نبذة مختصرة عن ما يلي مستعيناً بالمعادلات الكيميائية:

ظاهرة المطر الحامضي.

ظاهرة الاحتباس الحراري.

سبب فوران المشروبات الغازية عند فتح علبها.

5) أكمل العادلات التالية مستعيناً بسلسلة النشاط الكيميائي للمعادن:

أ) $Mg + CuSO_4 \longrightarrow$

ب) $Al + ZnCl_2 \longrightarrow$

ج) $Cu + AgNO_3 \longrightarrow$

د) $Ni + HCl \longrightarrow$

6) أذكر نوعين من أنواع تفاعلات التبادل المزدوج مع التمثيل بمعادلة لكلٍ منهما:

7) ما هو الوزن الجزيئي للمركبات التالية؟

أ) H_2SO_4 ب) HNO_3

ج) الجلوكوز $C_6H_{12}O_6$ د) الإيثلين C_2H_4

8) أجب عن الأسئلة المتعلقة بالمعادلة التالية:

$$NaOH + HNO_3 \longrightarrow NaNO_3 + H_2O$$

ما هو وزن حامض النيتريك اللازم للتفاعل مع 12 جم من هيدروكسيد الصوديوم؟

ما هو وزن نترات الصوديوم الناتجة؟

ما هو وزن الماء الناتج؟

ما هو عدد جزيئات الماء الناتجة؟

9) ما هي النسب المئوية للعناصر المكونة للمركبات التالية:

أ) حامض الكبريتيك H_2SO_4 ب) حامض الخليك $HC_2H_3O_2$

10) أجب عن الأسئلة المتعلقة بالمعادلة التالية:

$$CH_4 + Cl_2 \longrightarrow CH_3Cl + HCl$$

أ) ما هو وزن الكلوروميثان المتوقع الحصول عليه من تفاعل 5 جم من الميثان مع كمية زائدة من الكلور؟

ب) إذا كان الوزن الحقيقي المفصول من الكلوروميثان هو 12.0 جم ، فما هو المردود المئوي للتفاعل؟

الفصل الخامس

نظرية الكم والتركيب الإلكتروني للذرات

تتيح نظرية الكم فهم وتوقع الدور المهم الذي تلعبه الإلكترونات في الكيمياء. حيث تطرح دراسة الذرات عدد من الأسئلة:

كم عدد الإلكترونات الموجودة في كل ذرة.

ماهي الطاقة التي يحملها كل إلكترون من الإلكترونات الموجودة في الذرة.

أين يوجد الإلكترون في الذرة.

وتحمل الإجابة على كل هذه التساؤلات تفسيرات مباشرة لسلوك المواد المختلفة في تفاعلاتها الكيميائية.

7 . 1 من الفيزياء التقليدية إلى نظرية الكم:

لم تلق المحاولات التي بذلت في القرن التاسع عشر الميلادي أي نجاح في فهم سلوك الذرات والجزيئات. حيث كان الافتراض هو أن معالجة الذرات والجزيئات تكون على أساس أنها كرات مترابطة وذلك لتفسير الخواص العيانية macroscopic properties للمواد مثل ضغط الغازات، ولكن هذه النظرة لم تكن قادرة على تفسير خواص المادة على مستوى الجسيمات الصغيرة المكونة للوحدات الأساسية لها (الجزيئات والذرات) وقد استغرق الأمر وقتا طويلا ليستوعب العلماء أن سلوك هذه الجسيمات المتناهية الصغر ليس محكوما بقوانين الفيزياء التي تفسر سلوك الأجسام الكبيرة.

ومع الدراسات التي قام بها العالم الشاب (آنذاك) ماكس بلانك Max Planck في مجال دراسة الاشعاعات التي تنبعث من الأجسام حين يتم تسخينها لدرجات مختلفة بدأ عهد جديد للفيزياء. فقد وجد بلانك أن الذرات والجزيئات تبعث الطاقة فقط عند قيم معينة سماها كمات الطاقة quantum بعكس الفكرة السائدة من أن الطاقة هي كمية متصلة بمعني أن انبعاث الطاقة من أي مادة يمكن أن يكون بأي قيمة. وهذا ما جعل نظرية بلانك للكم تقلب أسس الفيزياء رأسا على عقب وجعل نظرة العلماء وأبحاثهم اللاحقة في هذا المجال تغير المفاهيم القديمة للفيزياء التقليدية إلى الأبد.

خواص الموجات Properties of waves:

لنفهم نظرية بلانك للكم علينا أولا أن نعرف الأشياء الأساسية المتعلقة بخواص الموجات waves . تُعرف الموجه بأنها إضطراب ينشأ في الوسط بما يسمح بانتقال الطاقة. ويمكن فهم الخواص الأساسية للموجات عن طريق مراقبة ما يحدث في الموجات المتولدة على سطح الماء (الشكل 7 .1). فالتغيرات المنتظمة في القمم والقيعان المكونة للموجات تمكننا من فهم كيفية سريانها.

تتميز الموجات بمعرفة طولها وارتفاعها وكذلك بعدد الموجات التي تمر في نقطة واحدة لكل وحدة زمنية (ثانية) – الشكل 7 .2. يُعرف الطول الموجي the wavelength λ بأنه المسافة بين أي نقطتين متماثلتين في موجتين متعاقبتين فلو حددنا نقطة على قمة

أي موجة فإن الطول الموجي هو المسافة بين هذه القمة وقمة الموجة التي تليها مباشرة.
ويُعرف التردد νthe frequency بأنه عدد الموجات التي تمر في نقطة ما في ثانية واحدة. أما سعة الموجة amplitude فإنه مقدار ارتفاع الموجة أو انخفاضها عن السطح المستوي الأساسي الموجود قبل حدوث الاضطراب.

وتعتبر السرعة أيضا من الخواص المهمة للموجات وهذه الخاصية تعتمد على نوع الموجة وعلى طبيعة الوسط الذي تمر به الموجة (أي إن كانت الموجة تسير في الهواء أو الماء أو الفراغ). وتحسب سرعة الموجة على أنها حاصل ضرب الطول الموجي في التردد حسب العلاقة 7. 1. ويمكن تفسير هذه العلاقة على أساس أن λ تعني طول الموجة أي المسافة بالنسبة للموجة distance/wave أما التردد ν فهو فهو عدد الموجات التي تمر في هذه النقطة في كل ثانية أي أنها الموجة بالنسبة للزمن wave/time وبضرب هذه القيم الجديدة المعبرة عن الطول الموجي والتردد نحصل على قيمة فيزيائية تمثل distance/time وهذا هو تعريف السرعة كما نعرفه.

تعطى وحدات الطول الموجي باستخدام وحدات المتر أو أجزاءه (عادة السنتمتر cm والنانومتر nm). ويعبر عن التردد بوحدات الهيرتز Hertz التي تساوي مقلوب وحدة الزمن فهي حسب نظام SI تساوي sec-1.

المثال 7 .1 يوضح كيفية تطبيق هذه العلاقات.

الإشعاع الكهرومغناطيسي Electromagnetic Radiation:

هناك أنواع عديدة من الموجات مثل الموجات التي تتولد على سطح الماء أو الموجات الصوتية أو الموجات الضوئية. وقد اقترح العالم جيمس كلارك ماكسويل في العام 1873م أن الضوء المرئي يتكون من موجات كهرومغناطيسية magnetic waves. وعلى حسب نظرية ماكسويل تتكون الموجة الكهرومغناطيسية من مجال كهربي ومجال مغناطيسي متعامدين على بعضهما بحيث أن لهما نفس الطول الموجي والتردد أي لهما نفس السرعة كما في الشكل 7 .3. وقد ظهرت أهمية نظرية ماكسويل في أنها أعطت تفسيرا رياضيا للسلوك العام للضوء. حيث أنها قدمت تفسيرا لكيفية اختراق الاشعاعات الضوئية للفضاء على هيئة مجالات كهربية ومغناطيسية متذبذبة. وبذلك فإن الاشعاع الكهرومغناطيسي هو انبعاث وانتقال الطاقة على هيئة موجات كهرومغناطيسية. تسير الموجات الكهرومغناطيسية في الفراغ بسرعة 3 × 810 متر/ثانية (بعد التقريب). وتختلف هذه السرعة باختلاف الأوساط التي يمر خلالها الضوء (ولكنه اختلاف لايؤثر على الحسابات بمستوى الدقة التي نحتاجها في هذه المرحلة التعليمية). وقد تم الاصطلاح على استخدام الرمز c للتعبير عن سرعة الموجات الكهرومغناطيسية وهو الثابت الذي نسميه عادة بسرعة الضوء speed of light. تعطى قيم الأطوال الموجية عادة بوحدات النانومتر nm

خاصة لتلك التي تقع في الجزء المرئي والتي تسمى الضوء المرئي Visible light الذي كما يتضح من الشكل 7 .4 يمثل جزءا صغيرا من الاشعاع الكهرومغناطيسي والذي يقسم إلى مناطق تختلف باختلاف أطوالها الموجية وتردداتها.

تستخدم محطات الارسال هوائيات طويلة حتى يمكنها أن تبعث موجات الراديو التي طولها الموجي كبير يصل إلى بضعة أمتار. أما الأشعة المرئية ذات الأطوال الموجية الأقصر فهي تنبعث من حركة الالكترونات في الذرات والجزيئات. أما أشعة جاما γ ذات الأطوال القصيرة جدا والطاقة العالية جدا فهي تنتج من حركة الجسيمات المكونة للنواة.

نظرية الكم للعالم بلانك Planck's Quantum Theory:

تفترض الفيزياء الكلاسيكية أن الذرات والجزيئات يمكنها أن تمتص أو تبعث أي كمية من الطاقة. ولكن نظرية بلانك تفترض أن امتصاص أو انبعاث الطاقة يجب أن يتم بكميات محددة فقط وكأنها طرود أو صناديق صغيرة وقد أطلق بلانك على هذه القطع الصغيرة من الطاقة اسم كمات quantum والتي تعني أصغر كمية من الطاقة يمكن أن تبعثها أو تمتصها المادة بصورة اشعاع كهرومغناطيسي. وقد وضع بلانك المعادلة الآتية التي تعطي طاقة الاشعاع الكهرومغناطيسي:

$$E = h\nu$$

حيث h ثابت بلانك ν هو تردد الاشعاع. وتبلغ قيمة ثابت بلانك $6.63 \times 10\text{-}34 J.\ s$

حيث $\nu = c/\lambda$

وبذلك تصبح معادلة بلانك على الصورة $E = h\ c/\lambda$

وبحسب نظرية الكم فإن الطاقة يجب أن تبعث دائما على هيئة مضاعفات صحيحة للقيمة $h\nu$ بمعنى أن المضاعفات المسموحة هي $2h\nu$ و$3h\nu$ و $4h\nu$ وهكذا ولكن القيمة $1.67h\nu$ أو القيمة $4.98h\nu$ غير مسموحتان. ورغم نجاح هذا التفسير إلا أن بلانك لم يكن قادرا على اعطاء السبب الذي يجعل الطاقة تبعث على الشكل المكمى هذا. ولكن هذه النظرية لاقت نجاحا كبيرا في تفسير النتائج التجريبية حيث استخدم العالم أينشتين هذه النظرية لحل مشكلة أخرى كانت تواجه علماء الفيزياء في تلك الأيام، وهي الظاهرة الكهروضوئية التي هي خروج الإلكترونات من سطح الفلزات حين تتعرض لضوء ذو تردد معين، وفسر إينشتين هذه الظاهرة على أساس أن الشعاع الضوئي مكون من سيل من الجسيمات أطلق عليها اسم الفوتونات photons وعلى ضوء نظرية بلانك أعطى اينشتين لكل فوتون طاقة تعطى بمعادلة بلانك $E = h\nu$.

حيث ν هي تردد الضوء.

نظرية بور لذرة الهيدروجين Bohr's Theory of the Hydrogen Atom.

بعد نجاح تفسير أينشتين للظاهرة الكهروضوئية انفتح الطريق أمام حل معضلة أخرى من أهم المعضلات التي واجهت الفيزيائين في القرن التاسع عشر وهي ظاهرة طيف الانبعاث الذري.

طيف الانبعاث Emission Spectra:

كان نيوتن هو أول من أوضح أن ضوء الشمس يتكون من عدة ألوان حين تتحد هذه الألوان مع بعضها يتكون الضوء الأبيض. ومن هذه المشاهدة نشأت دراسة خصائص طيف الانبعاث، وهو عبارة عن طيف خطي أو مستمر ينبعث عن الجسيمات حين تتفاعل مع الضوء. ينطلق طيف الانبعاث من أي مادة حين يتم اثارتها بطاقة ذات قدر مناسب (مثل تفريغ كهربي عالي الجهد). ومن أمثلة هذه الظاهرة الإحمرار أو اللون الأبيض الذي ينتج عن تسخين قضيب من الحديد. تمثل هذه الألوان جزء من الإشعاعات التي تصدر عن فلز الحديد وهي الجزء الذي يمكن أن تستشعره العين البشرية وهناك بالمقابل أجزاء لاتستشعرها العين وهي التي تقع في المدى تحت الأحمر infrared region. ومن أهم خواص هذا النوع من الانبعاث أنه مستمر continuous مثل الطيف الشمسي بمعنى أن الطيف يتمثل بجميع الأطوال الموجية بشكل متصل بدون انقطاع الشكل 7 .4.

أما طيف الانبعاث الخاص بالذرات في حالتها الغازية فهو ليس متصلا ولكنه يظهر على هيئة خطوط مضيئة في أجزاء مختلفة من المنطقة المرئية من الطيف الكهرومغناطيسي. يمثل هذا الطيف الخطي انبعاثا ضوئيا عند أطوال موجية محددة. يوضح الشكل 7 .6 مخطط تمثيلي لتركيب أنبوبة التفريغ المستخدمة لدراسة طيف الانبعاث وفي الشكل 7 .7 تظهر الخطوط الضوئية الأربع التي تنبعث من ذرة الهيدروجين في أنبوبة التفريغ. يتميز كل عنصر بطيف الانبعاث الخاص به والمميز له. والخطوط المميزة في الطيف الذري يمكن أن تستخدم كتحليل نوعي للتعرف على أي فلز مجهول بشكل يشبه استخدام بصمات الاصبع للتعرف على الاشخاص. وعندما تتفق الخطوط المكونة لطيف انبعاث عنصر مجهول مع تلك الخاصة بعنصر معلوم فإن هذا يعني أنهما نفس العنصر.

طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين:

في العام 1913 استطاع العالم الدنماركي نيلز بور Niels Bohr أن يقدم تفسيرا للخطوط الظاهرة في طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين. ورغم أهمية هذا التفسير والفرضيات والاستنتاجات التي قدمها فيما يتعلق بتركب ذرة الهيدروجين في ذلك الوقت إلا ان النظرية اليوم تعتبر غير مقبوله في الكثير من جوانبها وتكمن أهميتها الحالية في التفسير الذي قدمه لطبيعة الخطوط الطيفية.

كانت النظرة إلى التركيب الذري في ذلك الوقت تتضمن وجود إلكترونات تدور بسرعة هائلة في مسارات دائرية حول النواة المحتوية على البروتونات بشكل يشبه حركة الكواكب السيارة حول الشمس. وفي هذا الطرح تعمل قوى الجذب الكهروستاتيكية على جذب الإلكترون نحو النواة المخالفة له في الشحنة بينما تعمل قوة الطرد المركزية الناتجة من دوران الإلكترون حول النواة على ابعاد الالكترون عن أن يسقط في النواة وأن هاتين القوتين متعادلتين بشكل يضمن حفظ الإلكترون مستقرا في مداره الدائري حول النواة.

وفي تصور بور للتركيب الذري افترض أن الإلكترون يجب أن يوجد في أماكن محددة من مساره الدائري. وذلك لأن كل مدار يحمل طاقة خاصة محددة له وأن هذه الطاقة يجب أن تكون محددة ومكماة (حسب نظرية بلانك). وبحسب نظرية بور يحدث الانبعاث الضوئي حين ينزل الإلكترون من مدار عالي الطاقة إلى مدار أقل طاقة ليبعث كمة من الطاقة quantum of energy أو فوتون ضوئي photon of light كما في الشكل 7 .9 . وباستخدام عدد من المعالجات الرياضية المبنية على أساس التفاعلات الكهروستاتيكية وقوانين نيوتن للحركة وضع المعادلة الرياضية الآتية لحساب طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين

$$E_n = -R_H\left(\frac{1}{n^2}\right)$$

حيث RH هي ثابت رايدبرج Rydberg constant الذي له القيمة 2.18×10^{-18} Joule، أما n فهي تمثل أعداد صحيحة تسمى عدد الكم الرئيس principle quantum number الذي يأخذ القيم من1،2 ، 3 ، ...

وتدل الاشارة السالبة في المعادلة 7 . 5 على أن طاقة الإلكترون في الذرة يجب أن تكون أقل من طاقة الإلكترون الحر البعيد بشكل لانهائي عن النواة. وقد اصطلح على اعطاء الإلكترون الحر طاقة بقيمة صفرية وهذه التي تقابل رياضيا عدد كم رئيس بقيمة لانهاية ∞ في المعادلة 7 .5 أي عندما $E_\infty = 0$

وكلما ازداد اقتراب الإلكترون من النواة وذلك بنقصان قيمة n كلما زادت القيمة المطلقة للقيمة En أي زادت قيمتها السالبة. وبذلك فإن أعلى قيمة سالبة هي عندما n = 1 وهي حالة الطاقة الإكثر استقرارا وهي التي تسمى الحالة الأرضية ground state أو المستوى الأرضي ground level، وهي الحالة الأقل طاقة في النظام (الذي هو الذرة في هذه المناقشة). وتقل طاقة الإلكترونات كلما زدات قيمة n التي عندما تأخذ القيم 2، 3، ... تظهر الحالات التي يطلق عليها اسم الحالات المثارة excited states أو المستويات المثارة excited levels وهي التي طاقتها أكبر من طاقة الحالة أو المستوى الأرضي. وبحسب نظرية بور يعتمد نصف قطر كل مدار دائري على قيمة n^2 حيث أن القيمة المربعة تعني أن نصف القطر يزداد بشكل كبير، وكلما ازداد ابتعاد الالكترون عن النواة كلما قل ارتباطه بها.

تمكن بور في نظريته أن يعطي تفسيرا للخطوط الظاهرة في طيف الهيدروجين، حيث تتسبب الطاقة الاشعاعية الممتصة بواسطة الذرة في تحرك الإلكترون من مستوى طاقة اقل (قيمة n له صغيرة) إلى مستوى طاقة أعلى (قيمة n له كبيرة) وبعد ذلك يتم انبعاث الطاقة الاشعاعية (في صورة فوتونات) حين يعود الإلكترون مرة أخرى إلى المستوى الأرضي. تشبه حركة الإلكترون من مستوى إلى آخر حركة كرة التنس على درجات السلالم صعودا أو هبوطا كما في الشكل 7 . 10. حيث أن الكرة تنتقل من درجة إلى أخرى ولكنها لن تكون أبدا في المناطق بين الدرجات. وتعتبر النقلة إلى الدرجة الأعلى عملية متطلبة للطاقة والعكس. والطاقة اللازمة لكل انتقال يعتمد على المسافة بين المرحلة الابتدائية والنهائية. وبالمثل تعتمد الطاقة اللازمة لتحريك الإلكترون بين المدارات في ذرة بور على الفرق في الطاقة بين الحالتين البدائية والنهائية.

ولتطبيق المعادلة 7 .5 على عملية الانبعاث في ذرة الهيدروجين فإننا يجب أن نفترض أولا أن الإلكترون في الحالة المثارة ni وعندما ينزل الإلكترون إلى المستوى الأقل طاقة nf الذي يمكن أن يكون هو المستوى الأرضي أو مستوى مثار ولكنه أقل طاقة من المستوى ni. والفرق في الطاقة بين هذين المستويين يعطى بالمعادلة

$$\Delta E = E_f - E_i$$

ولأن هذا الانتقال ينتج عنه انبعاث للفوتونات التي لها التردد ν وبالتالي فإن طاقتها $h\nu$ نستطيع أن نكتب

$$\Delta E = h\nu = R_H\left(\frac{1}{n_i^2} - \frac{1}{n_f^2}\right)$$

وعندما ينبعث الفوتون فإن ni>nf. وعليه فإنه عندما تكون القيمة داخل الأقواس سالبة فإن هذا سيؤدي إلى قيمة طاقة سالبة أي أن الطاقة تنطلق من النظام. أما عندما يتم امتصاص الطاقة أي أن ni<nf يصبح الحد داخل الأقواس موجبا. يقابل كل خط طيفي في طيف الانبعاث انتقال مقابل في مستويات الطاقة لذرة الهيدروجين. ويعتمد مدى وضوح الخطوط الطيفية على عدد الفوتونات التي تنبعث عند نفس الطول الموجي.

يتضمن طيف الانبعاث لذرة الهيدروجين مجموعات من الخطوط تقع في مناطق مختلفة من الطيف الكهرومغناطيسي تتراوح ما بين منطقة فوق البنفسجي (متسلسلة ليمان Lyman serie) إلى المنطقة المرئية (متسلسلة بالمر Balmar serie) والمنطقة تحت الحمراء (متسلسلة باشن Bachen وبراكت Brakett وفوند Pfound) والجدول 7 .1 يوضح هذه المتسلسلات وقيمة ni الخاصة بكل متسلسلة وقيم nf التي يمكن أن تصل إليها. تمثل الأسماء ليمان وبالمر وبراكت وباشن وفوند أسماء العلماء اللذين قاموا بدراستها. وقد كان بالمر هو أول من قام بالدراسة حيث أن أربعة خطوط من السلسلة الخاصة به هي التي تقع في المنطقة المرئية مما جعل دراستها سهلا. يوضح الشكل7 . 9 الخطوط الخاصة بكل متسلسلة في حالة عملية الانبعاث والمثال7 . 11 يوضح كيفية حساب طاقة الانتقالات بين المستويات المختلفة.

7. 5 ميكانيكا الكم:

لم يستطع بور في نظريته أن يعطي تفسيرات أطياف الانبعاث للعناصر التي تمتلك أكثر من إلكترون مثل الهيليوم والليثيوم كم أنه لم يكن قادرا على تفسير السبب في ظهور خط طيفي جديد في طيف الهيدروجين حين تتعرض لمجال مغناطيسي خارجي.

وقد كان العالم هايسنبرج هو من حل مشكلة تحديد مكان الجسيم الذي يتحرك حركة موجية حين قدم صياغة لمبدأ عدم التأكد uncertainty principle والتي تنص على أنه "من المستحيل أن نحدد بدقة تامة عزم ومكان وجود الإلكترون في نفس الوقت".

والصياغة الرياضية لها المبدأ

$$\Delta x \Delta p = (\Delta x) \times m(\Delta u) \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث أن p= mu، تمثل p العزم الذي هو حاصل ضرب كتلة الإلكترون m في سرعته u،

Δp الخطأ في تحديد قيمة العزم.

h ثابت بلانك.

Δx الخطأ في تحديد موضع وجود الإلكترون.

تعني المعادلة 7 .9 أنه إذا استطعنا قياس عزم الجسيم بدقة (أي أصبحت قيمة Δp صغيرة جدا) فإن معرفتنا بمكان وجود الإلكترون تصبح أقل دقة (أي يصبح Δx قيمة أكبر)، والعكس بالعكس.

ويمكن تمثيل الوضع بالمثال التشبيهي الآتي اننا إذا أردنا أن نلتقط صورة فوتوغرافية لسيارة تتحرك بسرعة كبيرة فإن أمامنا أحد طريقين الأول لأن نضبط غالق الكاميرا على سرعة بطيئة وبذلك نحصل على صورة مشوشة للسيارة ولكنها كافية لتعطي الانطباع بسرعة حركتها، والطريقة الأخرى أن نضبط غالق الكاميرا على سرعة كبيرة وفي هذه الحالة سنحصل على صورة واضحة المعالم للسيارة ولكن ليس فيها أي أثر للحركة. وهكذا بتطبيق هذه الفكرة على حالة الإلكترون نجد أن الإلكترون ليس كما تصور بور أنه يلف في مدار دائري محدد الملامح وإلا لكان من الممكن أن نحدد بدقة كبيرة مكان وجوده أي موضعه (من مواصفات المدار الذي يشغله) وعزمه (من قيمة طاقة حركته) ولكن هذا مستحيل حسب مبدأ عدم التأكد.

ورغم أن فكرة الطاقة المكماة لحركة الإلكترون في الذرة كانت فكرة ناجحة إلا أن نظرية بور لم تكن قادرة على اعطاء وصف كاف لسلوك الإلكترون في الذرة.وفي العام 1926م قدم العالم النمساوي ايرون شرودنجر معادلة تفاضلية لوصف حركة الإلكترون في الذرة بناءا على معالجة رياضية معقدة آخذا في الاعتبار قوانين نيوتن للحركة والمعادلات الموجية وفرضية دي بروجلي للطبيعة الموجية للإلكترون

مع الاحتفاظ بحد الذي يعبر عن الطبيعة الجسيمية للإلكترون وهو قيمة كتلته m.

عن الخاصية الموجية في معادلة شرودنجر بالدالة بسايψالتي تعبر عن موضع الإلكترون في الذرة.

ليس للدالة ψ أي معنى فيزيائي مباشر ولكن مربعها $\psi 2$ يدل على احتمالية وجود الإلكترون في حيز معين من الفضاء المحيط بالنواة. وقد جاء هذا الفرض من النظرية الموجية التي تربط قيمة $\psi 2$ التي هي عبارة عن مربع سعة الموجة بتناسب طردي مع كثافة الضوء. حيث أن أكثر الأماكن احتمالية لوجود الفوتون هي حين تكون الكثافة الإلكترونية أكبر ما يمكن. وبالمثل تمثل قيمة$\psi 2$ احتمالية وجود الإلكترون في المنطقة المحيطة بالنواة.

وقد كانت معادلة شرودنجر بداية لعصر جديد في الفيزياء والكيمياء وبدأ معه علم جديد يسمى علم ميكانيكا الكم أو الميكانيكا الموجية التي أساسها النظري هو نظرية الكم quantum theory.

استخدام الميكانيكا الكمية لوصف ذرة الهيدروجين:

تحدد معادلة شرودنجر مستويات الطاقة الممكن أن يشغلها الإلكترون في ذرة الهيدروجين ومنها يعرف الدالة الموجية $\psi 2$ المقابلة لكل مستوى. وتتميز مستويات الطاقة هذه بمجموعة من أعداد الكم التي منها يمكننا أن نضع نموذجا وافيا لتركيب ذرة الهيدروجين.

وعلى الرغم من أن معالجات الميكانيكا الموجية لا تمكننا من أن نحدد مكان ذرة الهيدروجين بالضبط إلا انها تحدد لنا المنطقة التي يحتمل وجود الإلكترون بها عند زمن معين. ومن هنا يظهر مفهوم السحابة الإلكترونية **electron density** الذي يعني احتمالية وجود الإلكترون عند منطقة معينة من الذرة. حيث تحدد مربع الدالة $\psi 2$توزيع السحابة الإلكترونية في الفضاء ثلاثي الأبعاد المحيط بالنواة. وتمثل المناطق ذات السحابة الإلكترونية عالية الكثافة المناطق الأكثر احتمالا لوجود الإلكترون والمناطق ذات الكثافة الإلكترونية المنخفضة تمثل المناطق الأقل احتمالا لوجود الإلكترون.

وللتفرقة بين مفاهيم الميكانيكا الكمية ووصف بور للذرة فمن المتعارف عليه استخدام مصطلح فلك ذري **atomic orbital** للدلالة على دالة الإلكترون الموجية في الذرة بدلا من مصطلح مدار **orbit** الذي وضعه بور لوصف المدارات ثنائية الأبعاد في نظريته. وعندما نتحدث عن إلكترون في فلك محدد

فإننا نعني بالقول توزيع الكثافة الإلكترونية أو احتمالية وجود الإلكترون في الفضاء الذي تحدده مربع الدالة الموجية $\psi 2$في الذرة. وبذلك يكون للفلك الذري طاقة محددة وتوزيع محدد للسحابة الإلكترونية الخاصة به. وقد نجحت معادلة شرودنجر في إعطاء وصف دقيق لحركة الإلكترون في ذرة الهيدروجين المحتوية على إلكترون وبروتون أما الذرات المحتوية على أكثر من إلكترون فإن الحلول الدقيقة غير ممكنة ولكننا نلجأ لطرق تقريبية لمحاولة الحل وهذه الطرق تعطي نتائج مرضية إلى حد كبير.

7. 6 أعداد الكم Quantum Numbers:

حسب معطيات ميكانيكا الكم يلزمنا ثلاث أعداد كمية لوصف الإلكترون الوحيد الموجود في ذرة الهيدروجين تنتج هذه الأعداد الكمية من حل معادلة شرودنجر رياضيا. تتضمن هذه الأعداد:

عدد الكم الرئيس principle quantum number

عدد الكم الثانوي أو عدد كم العزم الزاوي angular momentum quantum number

عدد الكم المغناطيسي magnetic quantum number

تستخدم أعدد الكم هذه في وصف الإلكترون والفلك الذي يشغله. أما عدد الكم الرابع فهو يصف حركة الإلكترون تحت ظرف محدد وهو مهم لاعطاء الوصف الكامل للإلكترون.

عدد الكم الرئيس n:

يعطى بقيم صحيحة تأخذ قيم تتراوح ما بين 1 إلى 7 وهي نفس أعداد الكم التي اقترحها بور في المعادلة 7 . 5 وهي في ذرة الهيدروجين تمثل البعد عن النواة وطاقة الفلك الذي يشغله (هذا لاينطبق تماما على الذرات الأخرى غير ذرة الهيدروجين) فمن المعروف أنه كلما زادت قيمة n كلما زاد بعد الإلكترون عن النواة وكلما زادت طاقته وصار يشغل فلكا أكبر حجما.

عدد كم العزم الزاوي(l)angular momentum quantum number

يحدد عدد كم العزم الزاويlشكل الفلك الذي يتخذه الإلكترون في دورانه حول النواة. وتعتمد القيم التي يتخذها على قيمة عدد الكم الرئيس n، ففي حالة قيمة معينة من n يتخد عدد كم العزم الزاوي القيم من الصحيحة من صفر حتى أعلى قيمة له التي يجب أن لاتتجاوز n-1 . فإذا كان عدد الكم الرئيس n=1 فإن قيم l هي 0 فقط وإذا كانت n = 2فإن قيم l هي 0 و 1 وإذا كانت قيمة n = 3 فإن l يأخذ القيم 0 و 1 و 2 وهكذا. ولكل قيمة من l يوجد حرف مقابل يمثل الرمز الطيفي الخاص بشكل الفلك

حسب الجدول الآتي:

L	0	1	2	3	4	5
Name of orbital	s	p	d	F	g	H

لاحظي انها تمثل بالأحرف الصغيرة small letters، وهذا يعني عندما 0 = l فإن الفلك هوs وعندما1 = l فإن الفلك هو p (وليس P بالحرف الكبير). تمثل هذه الرموز شكل الخطوط الطيفية لطيف الانبعاث كما تم رصدها من العلماء اللذين قاموا بدراسة طيف الهيدروجين. حيث:

s = sharp	تعني حاد
p = principle	تعني رئيسي
d = diffuse	تعني مشوش
f = fundemental	تعني أساسي

أما الرموز التالية لهذه الأربعة فهي تتبع الترتيب الأبجدي ... .g, h, i, j, k وعندما يكون لدينا عدد من الأفلاك التي لها نفس عدد الكم الرئيس فإنه يقال أنها تمثل غلافا رئيسيا shell. أما الأفلاك الممثلة بالقيم المختلفة من افهي تمثل أغلفة فرعية subshells. فعلى سبيل المثال الغلاف الرئيس n = 2 يمتلك غلافان فرعيان هما 2s و2p. وتوضح أيضا قيمة عدد الكم هذا عدد المستويات العقدية التي تظهر في السحابة الإلكترونية الممثلة لحركة الإلكترون حول النواة ففي حالة ما يتخذ القيمة 0 فإن الفلك يظهر بدون مستويات عقدية ويكون له الشكل الكروي وهذه حالة الفلك s. أما حين يتخذ القيمة 1 فإن هذا يعني أن الفلك يمتلك مستوى عقدي واحد وتمثل السحابة الإلكترونية على شكل فصين يفصل بينهما منطقة تبلغ قيمة الكثافة الإلكترونية فيها صفر أي أنها منطقة قيمة احتمال وجود الإلكترون فيها صفر وهذه هي المستوى العقدي nodel plane وهي حالة الفلك p. أما في الفلك d حيث l = 2 لأنه يحتوي على مستويين عقديين وبذلك تمثل السحابة الإلكترونية على هيئة أربعة فصوص. وثمانية فصوص في الفلك f الذي قيمة l = 3 وله ثلاث مستويات عقدية.

عدد الكم المغناطيسي The magnetic quantum number ml

يمثل عدد الكم هذا اتجاه الفلك في الفضاء في الغلاف الفرعي وتعتمد قيمته على قيمة lفهو يأخذ قيمه الصحيحة السالبة والموجبة مرورا بالصفر. ولكل قيمةl هناك عدد من القيم لعدد الكم المغناطيسي تساوي 1 + l 2بمعنى إذا كانت 0 = l أي حالة الفلك s فإن لدينا عدد 0 من قيم ml . وإذا كانت1 = l أي حالة الفلك p فإن لدينا عدد 2(1) 3 = 1+ من قيم ml . . وإذا كانت2 = l أي حالة الفلك d فإن لدينا عدد = 1+ 2(2) 5 من قيم ml. والجدول 7- 2 يوضح القيم المقابلة من ml لكل قيمة l.

عدد الكم المغزلي The spin quantum number ms

أظهرت التجارب على طيف الانبعاث لكل من الهيدروجين والصوديوم أنه وجودد تأثير لمجال مغناطيسي خارجي يؤدي إلى انشطار كل خط طيفي من الطيف الظاهر لهما. وكان التفسير الوحيد المقبول لهذه الظاهرة هو أن كل إلكترون يتصرف كأنه مغناطيس صغير وهذا لا يحدث إلا لو كان الإلكترون يغزل حول محوره كما تدور الأرض حول محورها. فعلى حسب النظرية الكهرومغناطيسية تتولد المجالات المغناطيسية من حركة الغزل للشحنات أو الجسيمات المشحونة ويوضح الشكل 7 . 16 الاحتمالين الممكنين لحركة الغزل للإلكترون الأولى حين يكون الدوران مع عقارب الساعة clockwise والثانية ضد عقارب الساعة counterclockwise ومن هنا يحتم علينا ادخال عدد كم جديد رابع لوصف هذه الحركة المغزلية وهو العدد ms الذي يمكن أن يأخذ القيم ½+ أو ½–.

وقد جاء الدليل القاطع على وجود حركة مغزلية للإلكترون على يد العالمين اوتو سترن ووالتر جيرلوش في العام 1924م بالتجربة الموضحة في الشكل 7 -17 حيث يسري شعاع من الذرات الغازية المسخنة المتولدة في فرن لتمر عبر مجال مغناطيسي غير متجانس هنا ظهر أن التفاعل بين الإلكترونات والمجال المغناطيسي قد أدى إلى انحراف الذرات عن مسارها المستقيم وحيث أن الحركة المغزلية حركة عشوائية فقد حدث أن انحرف نصف الذرات إلى اتجاه وانحرف النصف الثاني إلى الاتجاه الثاني.

7 . 7 الأفلاك الذرية

يوضح الجدول 7 . 2 العلاقات المختلفة التي تربط اعداد الكم الأربع ببعضها في تركيب الذرة وعلاقتها بأشكال الأفلاك الذرية كما يأتي:

أفلاك-ss orbitals من اهم ما يطرح من أسئلة في هذا المقام هو الآتي : ما هو شكل الفلك الذي يتخذه الإلكترون؟ والاجابة أن الفلك ليس له شكل محدد لأن الدالة الموجية المحددة للفلك تمدد من النواة وحتى اللانهاية مما يجعل وصف شكل الفلك صعبا. وبالمقابل فإنه من المفيد التفكير في أن الأفلاك لها أشكال محددة خاصة عندما نريد أن نصف كيفية حدوث الترابط الكيميائي.

ولحل هذا التناقض فإننا نقول أنه من الصحيح أن الإلكترون يمكن أن يوجد في أي مكان في الذرة وبالقرب من النواة إلا أن كثافة السحابة الإلكترونية المتخلفة من حركته تختلف من منطقة لأخرى (وهذه في حالة الفلك 1s)

تتمدد من داخل الذرة إلى خارجها بمعنى أنها تكون كثيفة جدا بالقرب من النواة ثم تقل كثافتها بشكل متجانس كلما ابتعدت إلى اللانهاية التي عندها تصبح الكثافة صفرا. وبالتقريب يمكننا أن نقول أن الإلكترون يقضي 90% من وقته بالقرب من النواة في محيط كروي له نصف قطر يبلغ 100 بيكومتر. وبذلك يصبح التمثيل برسم دائري أو كروي يعني أن هذه هي الحدود السطحية التي تغلف المنطقة التي تمثل 90% من السحابة الإلكترونية الكلية الناتجة عن حركة الإلكترون في الفلك 1s.

يوضح الشكل 7 . 19 الحدود السطحية لأفلاك 1s و 2s و 3s لذرة الهيدروجين وجميعها عبارة عن أفلاك كُروية الشكل spherical shapes ولكنها تختلف في أحجامها حيث يزداد الحجم بزيادة عدد الكم الرئيس. ومن الملاحظ أن هذا النوع من التمثيل يفتقد إلى تفاصيل توزيع الكثافة الإلكترونية ولكنه في ذات الوقت مفيد لتخيل كيفية شكل الفلك وكذلك حجمه النسبي مقارنة بغيره في الذرة.

أفلاك pp orbitals يبدأ ظهور أفلاك p في الغلاف الثاني أي أن أول غلاف فرعي من p له العدد الكمي الرئيس $n = 2$ أي أنه 2p. وفي هذه الحالة عدد الكم المغناطيسي يأخذ ثلاث قيم هي $+1, 0, -1$

مما يعني أن الفلك p يمكن أن يأخذ ثلاث توجهات فراغية على المحاور الكارتيزية أي انه ينقسم إلى ثلاث أفلاك هي الموضحة بالشكل 7 . 20 وهي التي تسمى px, py, pz تعني الرموز الصغيرة الموجوده مع كل حرف من p الاتجاه
الذي يتخذه الفلك في الفراغ أو المحور الكارتيزي الذي توجد حوله السحابة الإلكترونية الخاصة بالفلك. هذه الأفلاك الثلاثة متماثلة تماما في الشكل والحجم وهذا يعني أن الإلكترون الذي يشغلها له نفس القدر من الطاقة.
وكما وضحنا سابقا أن الاختلاف بين الأفلاك 1s و 2s و 3s ... يكون فقط في الحجم وفإن الحال بالمثل بين الأفلاك 2p و 3p و 4p ... تختلف فقط في أحجامها التي تزيد بزيادة قيمة عدد الكم الرئيس الذي يعني زيادة الطاقة أي أنه كلما كبر حجم الفلك كلما زادت طاقة الإلكترون الذي يشغله.
أفلاك d والأفلاك الأعلى طاقة d orbitals and other higher energy orbitals.
عندما تتخذ l القيمة 2 هذا يكون ابتدأ من الغلاف الرئيس الثالث أي الفلك 3d الذي له خمس قيم من عدد الكم المغناطيسي هي 2— ,-1, 0, +1, +2 وهي الممثلة بالشكل 7 . 21 بالأسماء الموضحة في الشكل. وكما في حالة أفلاك p فإن الاختلافات في أفلاك d يكون فقط في اتجاه الفلك ولكن الإلكترونات فيها لها نفس القدر من الطاقة. واختلاف أفلاك 3d و 4d و 5d ... عن بعضها يكون فقط في الحجم وليس في الشكل.

تظهر أهمية أفلاك f عند دراسة عناصر الكتلة f من الجدول الدوري التي هي الفلزات المعروفة باسم اللانثنيدات والأكتنيدات مثل فلزي الثوريوم 90Th و اليورانيوم 92U وهذه الأفلاك السبعة لها أشكال معقدة نوعا ما وهي في الوقت الحالي خارجة عن اطار دراستنا.

طاقات الأفلاك:

الآن وبعد أن حددنا الفروقات بين الأفلاك المختلفة في حجومها وأشكالها أصبح من المهم أن نحدد مقادير طاقاتها النسبية لمعرفة كيفية تأثر ترتيب الإلكترونات في الذرة بمستويات الطاقة المتاحة. وعلى حسب المعادلة 7 . 5 فإن طاقة الإلكترون في ذرة الهيدروجين تتأثر بشكل حصري بقيمة عدد الكم الرئيس n وبالتالي فإن طاقة الأفلاك في ذرة الهيدروجين تزيد حسب الترتيب الآتي:

$$1s < 2s = 2p < 3s = 3p = 3d < 4s = 4p = 4d = 4f < \dots$$

ومن هذا يتضح أنه رغم أن شكل السحابة الإلكترونية تختلف في حالى الفلك 2s عن الفلك 2p إلا أن الإلكترون في كلاهما له نفس القدر من الطاقة. وأن الفلك 1s يمثل أكثر أقل طاقة ممكنة للالكترون أي أنه الحالة الأكثر استقرارا أي الحالة الأرضيةground state.والإلكترون الموجود في هذا الفلك هو الأكثر ارتباطا بالنواة فهو الأقرب لها،أما حين يوجد الإلكترون في المستويات الأعلى طاقة فإنه طاقتة تزيد وتصبح الذرة في الحالة المثارة.

أما بالنسبة للذرات الأكبر من الهيدروجين فإن صورة مستويات الطاقة المتاحة للإلكترونات تصبح أكثر تعقيدا ويدخل عامل الحركة الزاوية المتمثلة في عدد كم العزم الزاوي ليحدد طاقة إلى جانب اعتمادها على قيمة عدد الكم الرئيس، والشكل 7 . 23 يحدد الطاقات المختلفة للمستويات الفرعية والرئيسية في ذرة متعددة الإلكترونات ومنها يتضح أن الفلك 3d له طاقة متقاربة جدا مع طاقة الفلك 4s. وتعتمد قيمة الطاقة الكلية للذرة ليس فقط على مجموع طاقات الأفلاك المشغولة ولكن أيضا على قيم طاقات التنافر بين الإلكترونات التي تشغل هذه الأفلاك مع التذكير بأن طاقة استيعاب كل فلك من أفلاك المستويات الفرعية يبلغ الكترونين فقط، وهذا ما يجعل في هذه الحالة من المحبذ أن يتم ملىء الفلك 4s أولا بالكترونين لأنهما أقصى استيعاب له ومن ثم يتم ملىء الأفلاك الخمسة للمستوى 3d. يوضح الشكل 7 . 24 الترتيب الذي تملأ به الأفلاك الخمسة حسب تزايدها في الطاقة وهذا هو ما يعرف بمبدأ البناء الصاعد Aufbau principle.

7 . 8 التركيب الإلكتروني:

تسمح معرفة الأعداد الكمية الأربعة لأي إلكترون بأن نستطيع تحديد هذا الإلكترون بدقة في فلك محدد في الذرة بمعنى أن هذه الأعداد الكمية تمثل ما يشبه العنوان الدقيق للإلكترون. فعلى سبيل المثال الأعداد الكمية الأربعة لأحد إلكترونات الفلك 2s هي الآتي:

n = 2, l =0, ml = 0 and ms = +½ or −½

وهذه الأعداد عادة ما يشار إليها بطريقة مبسطة كالتالي (½− ,2, 0, 0) أو ,2, 0) (½+ ,0 حيث الأرقام من اليسار إلى اليمين تمثل الأعداد الكمية الأربعة n و l و ml و ms على التوالي. ومن الواضح أن قيمة عدد الكم المغزلي ms لاتؤثر على شكل ولاحجم الفلك مما يعني أنها لاتؤثر على طاقته.يوضح المثال7. 8 كيفية تعيين أعداد الكم لأحد إلكترونات الفلك 3p.

تعتبر ذرة الهيدروجين أبسط ذرة معروفة وتركيبها الإلكتروني يتضمن وجود الإلكترون الوحيد في الفلك 1s عندما تكون الذرة في حالتها المستقرة أو يكون في أحد الأفلاك الأعلى طاقة عندما تكون الذرة في حالتها المثارة. أما بالنسبة للذرات الأكبر من الهيدروجين فإن تحديد تركيبها الإلكتروني هو أمر على جانب كبير من الأهمية وهو طريقة لوصف كيفية توزيع الإلكترونات في الأفلك الذرية المختلفة الأمر الذي يعطي تأثيرا مباشرا على كيفية سلوكها الكيميائي.

اكتبي التوزيع الإلكتروني للذرات التي لها الأعداد الذرية من 2 و حتى 18، وانظري الكتاب صفحة 293 لمعرفة طريقة الكتابة العادية للتوزيع الإلكتروني وطريقة المربعات لتوضيح طريقة عزل الإلكترون.

قاعدة باولي للاستبعاد Pauli Exclusion Principle:

تطبق هذه القاعدة للذرات المحتوية على أكثر من إلكترون وتنص على أنه من المستحيل أن يتفق إلكترونين في نفس الذرة في أعدادهم الكمية الأربعة فإذا اتفق الإلكترونات في الأعداد الكمية الثالثة الأولى فمن الواجب أن يكون لكل منهما عزل مختلف عن الآخر. وبعبارة أخرى أن كل فلك يجب أن يشغل فقط بالكترونين على شرط أن يكونا متعاكسين في الغزل. انظري الكتاب صفحة294 لطريقة توزيع الإلكترونين في ذرة الهيليلوم 2He.

الخاصية البارامغناطيسية والخاصية الديامغناطيسية:

تعتبر قاعدة باولي للاستبعاد من أهم أسس ميكانيكا الكم، وما يجعلها أهم من أن تعتبر مجرد نظرية أنها مدعومة بمشاهدة تجريبية قاطعة فلو كان الإلكترونين الموجودان في الفلك 1s لذرة الهيليوم متوازيين في الغزل لكان المجموع الكلي للعزم الناتج عن حركتيهما المغزلية مساويا لمجموع ما يساهم به كل إلكترون حيث أنهما يعززان بعضهما بسبب غزلهما في نفس الاتجاه ولكن الحقيقة التجريبية تظهر أنهما ليسا كذلك مما يؤكد أنهما موجودان في الحالة المستقرة بشكل متعاكس في الغزل أي أن كلاهما يلغي العزم الناتج من حركة الآخر

وبذلك تعتبر ذرة الهيليوم ذرة ديامغناطيسية أي ذرة لاتحتوي على إلكترونات منفردة. أما ذرة الهيدروجين بالمقابل فهي ذرة بارامغناطيسية لأنها تحتوي على إلكترون وحيد منفرد.

وبصفة عامة تعرف المواد البارامغناطيسية paramagnetic substances بأنها المواد التي تنجذب إلى خطوط القوى الناشئة عن مجال مغناطيسي خارجي نتيجة لوجود إلكترونات منفردة في تركيبها الإلكتروني.

أما المواد الديامغناطيسية diamagnetic substances فهي المواد التي تتنافر مع خطوط القوي الناشئة عن مجال مغناطيسي خارجي وهذا راجع لأن تركيبها الإلكتروني يحتوي فقط على إلكترونات مزدوجة.

ومن قياس الخواص المغناطيسية للعناصر نحصل على أكثر الدلائل التجريبية المباشرة على كيفية ترتب الإلكترونات في الأفلاك. وقد ساهمت التطورات الكبيرة التي طرأت على تقنيات أجهزة القياس في تمكين العلماء من تعيين التوزيع الإلكتروني وتحديد عدد الإلكترونات المنفردة لكل العناصر. وبصفة عامة يمكننا القول أن أي ذرة تحتوي على عدد ذري فردي هي ذرة ذات خواص بارامغناطيسية راجعة لوجود إلكترون أو أكثر في صورة منفردة. ولكننا بالمقابل لانستطيع أن نقول أن الذرات ذات العدد الذري الزوجي تكون دائما ديامغناطيسية فهي من الممكن أن يحتوي توزيعها على إلكترونين أو أكثر في صورة منفردة

وهذا كما في حالة ذرة الأكسجين 8O ذات العدد الذري الزوجي ولكنها تحتوي كما دلت القياسات التجريبية على إلكترونين منفردين كما سيظهر في المناقشة اللاحقة.

تأثير الحجب في الذرات عديدة الإلكترونات:

وجد عمليا أن الفلك 2p أعلى طاقة بقليل من الفلك 2s للذرات متعددة الإلكترونات،لذلك فإنه لعمل توزيع إلكتروني لذرة تحتوي على 3 إلكترونات التوزيع الأقل طاقة هو 1s2 2s1 وليس 1s2 2p1 وهذا يفسر بناءا على ما يعرف بتأثير الحجب للأفلاك القريبة من النواة. يوضح الشكل 7 . 27 رسم بياني لكيفية توزيع دالة الاحتمال القطري للأفلاك 1s و 2s و 2p ومن الشكل يظهر أنه نظرا لكبر حجم كل من 2s و 2p مقارنة بالفلك 1s فإن الإلكترونات فيهما سوف تقضي وقتها بعيدا عن النواة بشكل أكبر من حالة الإلكترونات في الفلك 1s، والفلك 1s كروي الشكل وقريب من النواة مما يجعل ارتباط الإلكترونين اللذان يشغلانه أكبر ما يمكن الأمر الذي يؤدي إلى حجب تأثير النواة جزئيا عن الإلكترونات في الفلكين 2s و 2p الأبعد عن النواة يقلل التجاذب الإلكتروستاتيكي بين الإلكترونات فيهما وبين الشحنة الموجبة على النواة مقارنة بوضع إلكترونات الفلك 1s.

والأمر الذي يجعل الفلك 2s أقل طاقة من الفلك 2p رغم أنهما من نفس الغلاف الرئيس يرجع إلى طبيعة توزيع الكثافة الإلكترونية في كلاهما فكما يتضح من الشكل 7 . 27 أن حجم الفلك 2s أكبر من نظائره في 2p ولكن الكثافة الإلكترونية له بالقرب من النواة أكبر من الكثافة الإلكترونية لأفلاك 2p يتضح هذا من الجزء الصغير من دالة الاحتمال القطري للفلك 2s الأمر الذي يجعله فلكا أكبر اختراقا للجزء الداخلي من الذرة القريب من النواة وبذلك يصبح أقل حجبا بواسطة 1s مقارنة بالفلك 2p. وبصفة عامة فإن قدرة الفلك على الاختراق للمنطقة الداخلية من الذرة تقل كلما زدات قيمةl للأفلاك التي لها نفس عدد الكم الرئيس n بمعنى أن الترتيب سيكون كالآتي:

$s > p > d > f > \dots$

وحيث أن ثبات الإلكترون يتحدد بمدى ارتباطه بالنواة (أي قربه منها) فإن هذا سيؤدي إلى الإلكترونات في الفلك 2s أقل طاقة من إلكترونات الفلك 2p. أو بعبارة أخرى يتطلب نزع الإلكترونات من أفلاك 2p طاقة أقل من اللازمة لنزع إلكتروني الفلك 2s التي تعاني من تأثير حجبها عن النواة بواسطة الفلكين1s و 2s الأقرب للنواة. وأخيرا يمكننا أن نقول أن الإلكترون الوحيد في ذرة الهيدروجين لا يعاني من أي تأثير حجب. راجعي الكتاب صفحة 296 لكيفية توزيع ذرات 4Be و 5B بطريقة الكتابة وطريقة المربعات.

قاعدة هوند Hund's Rule :

التي تنص على أن أكثر الطرق ثباتا لعمل التوزيع إلكتروني للإلكترونات التي تحتل نفس الغلاف الفرعي هي أن تشغله بشكل متوازي الغزل أولا حتى تحقق أكبر عدد ممكن من الإلكترونات المنفردة ولاتبدأ في الإزدواج إلا حين لايصبح أمامها خيار آخر. ولأمثلة على تطبيق هذه القاعدة انظري الكتاب صفحة 296 لكيفية عمل التوزيع الإلكتروني لكل من ذرات 6C و 7N و 8O بطريقة المربعات. ومن هنا نجد لماذا يحتوي الإكسجين على إلكترونين منفردين كما دلت القياسات التجريبة للخواص المغناطيسية التي ذكرناها سابقا.

يوضح الكتاب أيضا في صفحة 297 التوزيع الإلكتروني أيضا لذرات الفلور 9F والنيون 10Ne. ومنه تظهر الخواص الديامغناطيسي لذرة النيون التي أكدتها القياسات التجريبية.

القواعد العامة لتوزيع الإلكترونات والأفلاك الذرية:

مما سبق يمكننا وضع القواعد التالية لكيفية عمل التوزيع الإلكتروني على مختلف الأغلفة الفرعية والأفلاك الذرية. هذه القواعد هي:

لكل غلاف رئيس قيمته n هناك عدد n أيضا من الأغلفة الفرعية أي للغلاف n =2 هناك غلافان فرعيانهما 2s و 2p.

كل غلاف فرعي له القيمة l يحتوي على عدد (2l+1) من الأفلاك مثلا الغلاف الفرعي p يحتوي على 3 أفلاك.

لا يمكن أن يوجد أكثر من إلكترونين في كل فلك ذري وبالتالي فإن أقصى عدد للإلكترونات في كل غلاف فرعي هي ضعف عدد أفلاكه.

يمكن تعيين العدد الأقصى من الإلكترونات في كل غلاف رئيس حسب العلاقة 2n2.

يوضح المثالين 7 . 9 و 7 .10 هذه القواعد.

7 . 9 مبدأ البناء الصاعد

وهو ما يعرف بمبدأ أوفباو aufbau أي البناء باللغة الألمانية، والذي ينص على كما يتزايد العدد الذري للعناصر بزيادة عدد البرتونات في النواة فإن الإلكترونات أيضا يتزايد عددها تدريجيا بزيادة العدد الذري للعناصر وتضاف تدريجيا للأفلاك حسب تزايد طاقتها. وهذا هو المبدأ الأساسي الذي به يتم عمل التوزيع الإلكتروني للعناصر وهو العامل الأساسي المؤثر على الخواص الكيميائية واختلافها في العناصر المختلفة كما سنرى لاحقا.

يوضح الجدول 7 . 3 التوزيع الإلكتروني للعناصر بادأ من الهيدروجين 1H وحتى عنصر الرونتجنيوم 111Rg (نسبة للعالم رونتجن) ويمثل الجدول طريقة كتابة التوزيع الإلكتروني باستخدام قلب الغاز الخامل (باستثناء عنصري الهيدروجين والهيليوم)

أي أن القوس المربع تحتوي على رمز الغاز الخامل الذي يمثل عدد الإلكترونات التي هي القلب الخامل للذرة والتي لاتدخل في التفاعلات الكيميائية ولافي الترابط، والتوزيع المكتوب هو فقط للإلكترونات التي تشغل الأفلاك الأعلى طاقة والأبعد عن النواة. ومن الملاحظ أن طريقة الكتابة هذه تحتم استخدام الغاز الخامل الذي يسبق العنصر ويقل عنه في العدد الذري بمعنى أننا كي نعمل التوزيع الإلكتروني لعنصر الصوديوم 11Na علينا أن نكتبه بدلالة عنصر النيون 10Ne وليس الأرجون 18Ar وكذلك لعنصر الكلور 17Cl فإننا أيضا نستخدم الدلالة بعنصر النيون 10Ne. استخدام هذه الطريقة يحتم على الطالب أن يحفظ الأعداد الذرية لجميع الغازات الخاملة عن ظهر قلب.

وعند عمل التوزيع الإلكتروني لعنصر البوتاسيوم 19K فإن الدلالة تكون لعنصر الأرجون 18Ar الذي له التركيب الإلكتروني [10Ne] 3s2 3p6 ومنه يضاف الإلكترون التاسع عشر إلى الفلك 4s وليس 3d كما شرحنا سابقا. ليصبح التوزيع الإلكتروني لعناصر البوتاسيوم 19K والكالسيوم 20Ca كالتالي:

19K : [Ar] 4s1

20Ca : [Ar] 4s2

هذه الطريقة في التوزيع الإلكتروني يدعمها حقيقة التشابه الكبير في الخواص الكيميائية بين فلز البوتاسيوم والصوديوم والليثيوم اللذان لهما تركيب إلكتروني في الغلاف الأخير مشابه لتركيب الغلاف الأخير للبوتاسيوم. وبالمثل يتشابه كل من التوزيع الإلكتروني للغلاف الأخير والخواص الكيميائية للكالسيوم مع المغنسيوم.

وابتدأ من العنصر الذي له العدد الذري 21 وهو السكانديوم Sc وحتى عنصر النحاس 29Cu تظهر العناصر الانتقالية التي يتم فيها الملىء التدريجي للفلك 3d وبذلك تعرف العناصر الانتقالية بأنها العناصر التي تحتوي على غلاف داخلي dغير مكتمل أو أن التركيب الإلكتروني لأكثر كاتيوناتها ثباتا تحتوي على غلاف d غير مكتمل. مرة أخرى يجب مراعاة تطبيق قواعد هوند عند عمل التوزيع الإلكتروني لعنصري الكروم 24Cr والنحاس 29Cu ، انظري الكتاب صفحة 299.

وبعد عنصر الزنك 30Zn تأتي 6 عناصر يتم فيها الملىء التدريجي للفلك 4p حتى نصل إلى نهاية الدورة الرابعة الممثلة بالغاز الخامل الكريبتون 36Kr وبعده يظهر في بداية الدورة الخامسة عنصر الروبيديوم 37Rb الذي له التركيب الإلكتروني [Kr] 5s1 المشابه لتركيب البوتاسيوم. ومن ثم السترونشيوم 38Sr الذي له التركيب الإلكتروني [Kr] 4s2 ثم تظهر العناصر الانتقالية مرة أخرى إذ أن العناصر ذات الأعداد الذرية من 39 وحتى 47 (الفضة Ag) تمثل أيضا الملىء التدريجي للفلك 4d

مما يجعل التعريف السابق للعناصر الانتقالية ينطبق عليها. مع وجوب تطبيق قواعد هوند على عنصري المولبدنم 42Mo والفضة 47Ag. وبعد ذلك عنصر الكادميوم 48Cd ثم العنصر الستة التي يتم فيها الملىء التدريجي للفلك 5p والتي تنتهي بغاز الزينون 54Xe.

بعد عنصري السيزيوم 55Cs والباريوم 56Ba يظهر عنصر اللانثانم 57La الذي له التركيب الإلكتروني:

[Xe] 6s2 5d1 وليس [Xe] 6s24f1

ولكن ابتدأ من عنصر السيريوم 58Ce يبدأ ملىء الفلك 4f لتظهر متسلسلة من 14 عنصر تلي عنصر اللانثانم حتي عنصر اللوتيتيوم 71Lu تعرف باسم عناصر اللانثنيدات نظرا لتشابهها الكيميائي مع عنصر اللانثانم وكذلك يطلق عليها اسم العناصر الأرضية النادرة. وبعد هذه العناصر تعود العناصر الانتقالية مرة أخرى للظهور ابتدأ من عنصر الهافنيوم 72Hf حتى الذهب 79Au ثم عنصر الزئبق 80Hg ثم ستة عناصر يتم فيها ملء الفلك 6p تدريجيا لتنهي الدورة السادسة بالغاز الخامل الرادون 86Rn.

تبدأ الدورة السابعة بعنصر الفرانسيوم 87Fr ثم عنصر الراديوم 88Ra

ثم عنصر الأكتنيوم 89Ac الذي يتشابه تركيبه الإلكتروني مع اللانثانم وبعده عنصر الثوريوم 90Th الذي هو بداية متسلسلة الأكتنيدات وهي أيضا الأربعة عشر عنصرا التي تلي الأكتنيوم والتي تتشابه معه في الخواص الكيميائية والتي تنتهي بعنصر اللورنسيوم.

وأخيرا من الواجب التنويه على النقطتين التاليتين.

العناصر التي تلي عنصر اليورانيوم 92U ليس لها وجود في الطبيعة وهي عناصر صناعية حضرت في معامل أبحاث الدراسات النووية. وكذلك عنصري التكنيتيوم 43Tc والبروميثيوم 61Pm.

العناصر التي لها عدد ذري أكبر من 83 أي العناصر ما بعد البزموت 83Bi ليس لها أي نظير مستقر أي أنها جميعا عناصر مشعة حتى تلك التي تسبق اليورانيوم فهي عناصر موجودة في الطبيعة ولكنها مشعة.

الفصل السادس

الروابط الكيميائية

تعرف الرابطة بأنها أقصر مسافة بين ذرتين في مركب . والذرات تسعى للإرتباط ببعضها لتكون في وضع أكثر استقرارا .

أنواع الروابط .

الرابطة الايونية:

تتكون هذه الرابطة عند انتقال الكترون واحد أو أكثر من غلاف تكافؤ ذرة ما إلى غلاف نكافؤ ذرة أخرى وبعد الإنتقال تسمى الذرة الأولى بالكاتيون وتحمل شحنة موجبة والذرة الأخرى تسمى الأنيون وتحمل شحنة سالبة .

وتتناسب قوة الرابطة الأيونية طرديا مع قوة التجاذب بين الأيونين الموجب والسالب (الكاتيون والأنيون) وعكسيا مع مربع المسافة بينهما .

ويزداد احتمال تكوين الرابطة الأيونية كلما زاد الفرق في قيم الكهروسالبية بين الذرتين

أمثلة :

فلوريد الليثيوم

أكسيد الكالسيوم

أكسيد الليثيوم

فلوريد الكالسيوم

خواص المركبات الأيونية:

التوصيل الجيد للتيار الكهربائي

درجات انصهارها وغليانها عالية

تذوب في المذيبات القطبية

سريعة التفاعل

الرابطة التساهمية:

في الرابطة التساهمية كل ذرة تساهم بألكترون لتشكل زوجا الكترونيا، وتسمى هذان الإلكترونان بالإلكترونات المشتركة. وقد أطلق على عملية الإندماج هذه اسم الرابطة التساهمية

ويمكن تصور تكون الرابطة التساهمية في جزيء الهيدروجين كما يلي:

أمثلة :

جزيء الفلور

جزيء الماء

جزيء ثاني أكسيد الكربون

جزيء النشادر

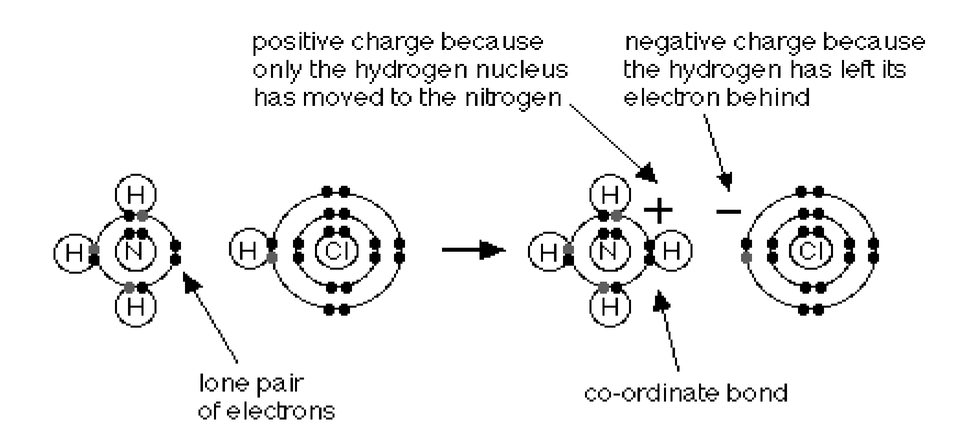
الرابطة التناسقية

CO-ORDINATE (DATIVE COVALENT) BONDING

عبارة عن رابطة تساهمية تساهم فيها إحدى الذرتين بالزوج الالكتروني الرابط بينما يقتصر دور الذرة الأخرى على المساهمة بمجال فارغ.

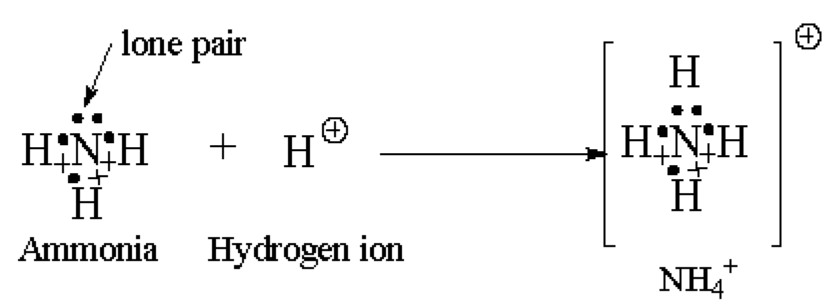
مثال1 : في تفاعل النشادر مع كلوريد الهيدروجين لانتاج ملح كلوريد الأمونيوم تتكون رابطة تناسقية بين ذرة النيتروجين في النشادر وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين

$$\longrightarrow NH_3 + HCl \quad NH_4Cl$$



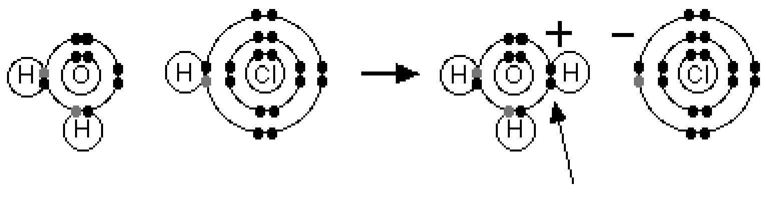
فالرابطة التناسقية تتكون بين (ذرة مانحة) تتكون عليها شحنة موجبة و(ذرة مستقبلة) تتكون عليها شحنة سالبة ويشار إلى الرابطة التناسقية عادةً بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة المستقبلة .

وحقيقة ما حدث في التفاعل السابق هو ارتباط جزيء النشادر بالبروتون ليتكون أيون الأمونيوم.



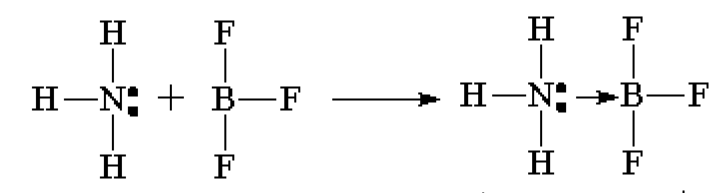
مثال2 : عند إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء لتكوين حمض الكلور تتكون رابطة تناسقية بين ذرة الأكسجين في الماء وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين .

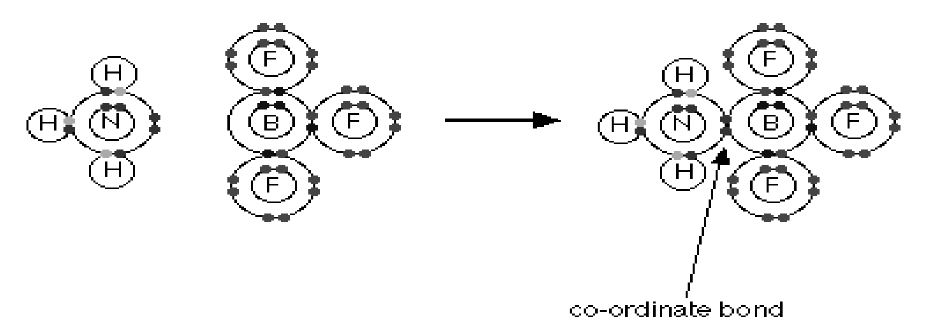
$$H_2O + HCI \longrightarrow H_3O^+ + CI^-$$

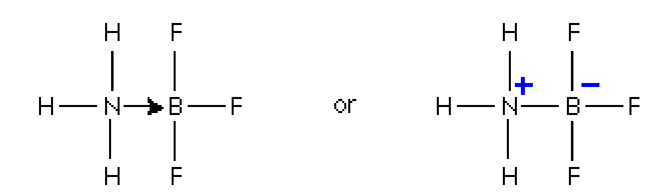


وهنا تكون ذرة الأكسجين هي الذرة المانحة وذرة الهيدروجين الذرة المستقبلة.

مثال3 : في تفاعل النشادر مع ثالث فلوريد البورون تتكون رابطة تناسقية بين ذرة النيتروجين (المانحة) وذرة البورون (المستقبلة) .



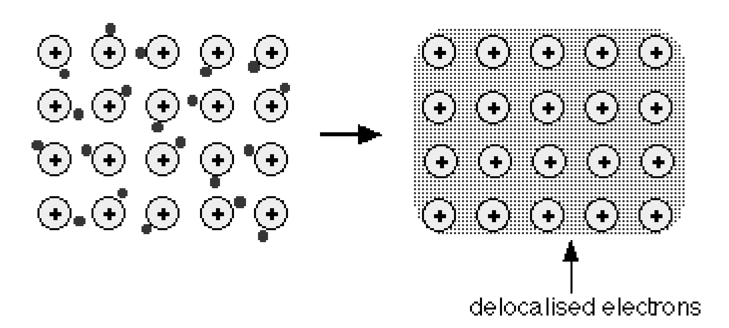




وتسمى المركبات الحاوية للراوبط التناسقية بالمركبات التناسقية ، والجدير بالذكر أن معظم العناصر الانتقالية ترتبط بروابط تناسقية وتكوّن هذا النوع من المركبات .

الرابطة الفلزية (METALLIC BONDING)

جميع الفلزات (ماعدا الزئبق) توجد في الحالة العنصرية في الحالة الصلبة ولعل سبب ذلك هو تلك الروابط القوية التي تربط بين ذرات الفلز (المعدن) فيمكن النظر إلى الفلز في الحالة الصلبة كبحرٍ من الشحنات الموجبة (الأنوية) تتحرك بينها الالكترونات بحرية وتنتقل من ذرة إلى أخرى .



وترجع الكثير من خصائص الفلزات الطبيعية إلى طبيعة هذه الرابطة فالتوصيل الكهربي والتوصيل الحراري للفلزات سببه هو حركة الالكترونات الحرة بين الذرات .

Push an electron in here.

One pops out here

الرابطة الهيدروجينية :

عبارة عن تجاذب كهربي ضعيف بين جزيئات المركب التساهمي القطبي المحتوي على ذرة هيدروجين .

مثال : الرابطة الهيدروجينية في الماء

فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الماء السائل

فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الثلج

وكما يتضح من المثال فإن الرابطة الهيدروجينية تربط الجزء السالب (ذرة ذات سالبية كهربية عالية) في جزيء المادة بالطرف الموجب(ذرة هيدروجين) في جزيء أخر .

أثر الرابطة الهيدروجينية على خواص المادة :

تؤثر الروابط الهيدروجينية على الخواص الطبيعية للمادة ، فدرجات غليان وانصهار المواد المحتوية على روابط هيدروجينية أعلى من درجات غليان وانصهار مثيلاتها من المواد ويبرز هذا الأثر بشكلٍ واضح في خواص الماء، فللماء صفات خاصة ترجع إلى الروابط الهيدروجينية المميزة التي تربط بين جزيئاته ، فدرجة غليان الماء(100 درجة) مرتفعة جداً إذا ما قورنت بدرجات غليان مركبات عناصر المجموعة السادسة مع الهيدروجين بالرغم من أن الوزن الجزيء للماء أقل من الوزن الجزيء لهذه المركبات

روابط (قوى) فان درفال :

ترتبط جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية بعضها ببعض بروابط فيزيائية ضعيفة جداً ناتجة من تجاذب أنوية الذرات في جزيء معين مع الكترونات التكافؤ في جزيء مجاور ، يطلق على هذه القوى روابط فان درفال .

الرابطة التناسقية:

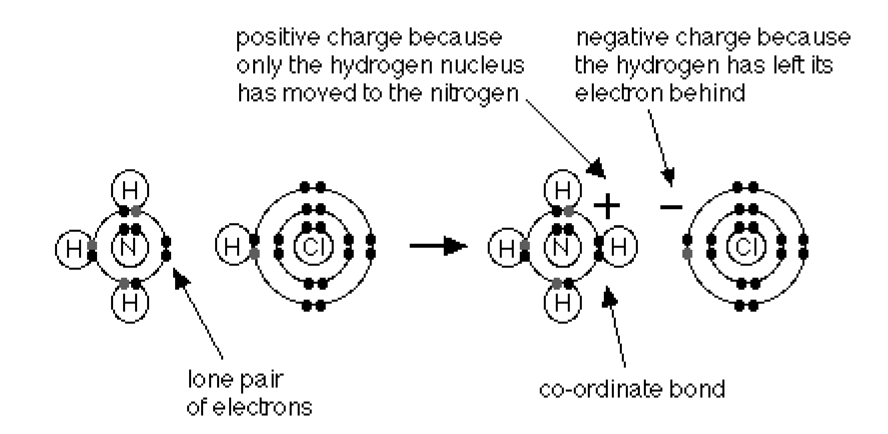
CO-ORDINATE (DATIVE COVALENT) BONDING

عبارة عن رابطة تساهمية تساهم فيها إحدى الذرتين بالزوج الالكتروني الرابط بينما يقتصر دور الذرة الأخرى على المساهمة بمجال فارغ.

مثال1 : في تفاعل النشادر مع كلوريد الهيدروجين لانتاج ملحكلوريد الأمونيوم تتكون رابطة تناسقية بين ذرة النيتروجين في النشادر وذرةالهيدروجين في كلوريد الهيدروجين

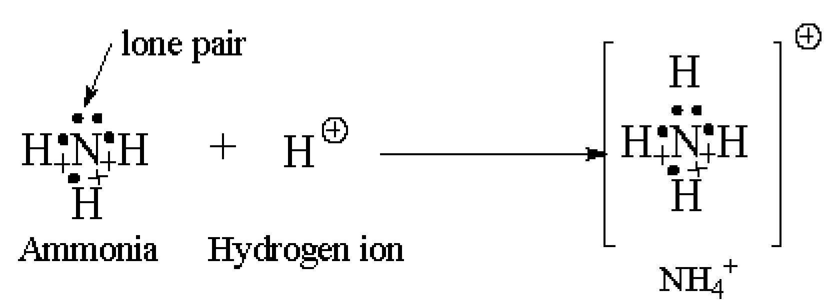
.

$NH3 + HCI \longrightarrow NH4CI$



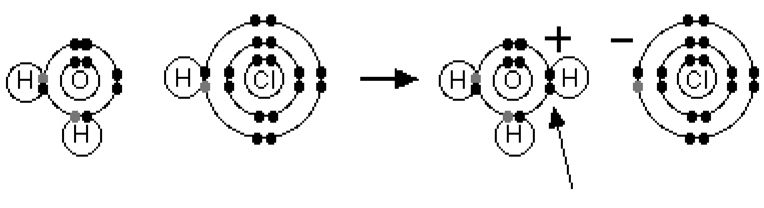
فالرابطة التناسقية تتكون بين (ذرة مانحة) تتكون عليها شحنة موجبة و(ذرة مستقبلة) تتكون عليها شحنة سالبة ويشار إلى الرابطة التناسقية عادةً بسهم يتجه من الذرة المانحة إلى الذرة المستقبلة .

وحقيقة ما حدث في التفاعل السابق هو ارتباط جزيء النشادر بالبروتون ليتكون أيون الأمونيوم.



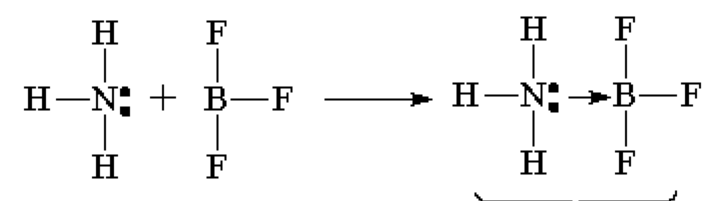
مثال2 : عند إذابة غاز كلوريد الهيدروجين في الماء لتكوين حمض الكلور تتكون رابطة تناسقية بين ذرة الأكسجين في الماء وذرة الهيدروجين في كلوريد الهيدروجين .

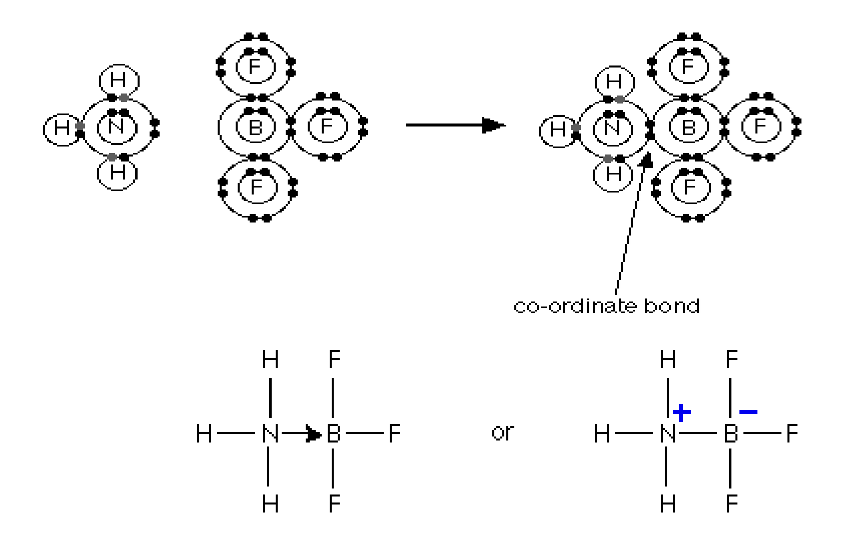
$$H_2O + HCI \longrightarrow H_3O^+ + CI^-$$



وهنا تكون ذرة الأكسجين هي الذرة المانحة وذرة الهيدروجين الذرةالمستقبلة.

مثال 3 : في تفاعل النشادر مع ثالث فلوريد البورون تتكون رابطةتناسقية بين ذرة النيتروجين (المانحة) وذرة البورون (المستقبلة) .





وتسمى المركبات الحاوية للراوبط التناسقية بالمركبات التناسقية، والجدير بالذكر أن معظم العناصر الانتقالية ترتبط بروابط تناسقية وتكوّن هذاالنوع من المركبات .

الرابطة الهيدروجينية:

عبارة عن تجاذب كهربي ضعيف بين جزيئات المركب التساهمي القطبي المحتوي على ذرة هيدروجين .

مثال : الرابطة الهيدروجينية في الماء

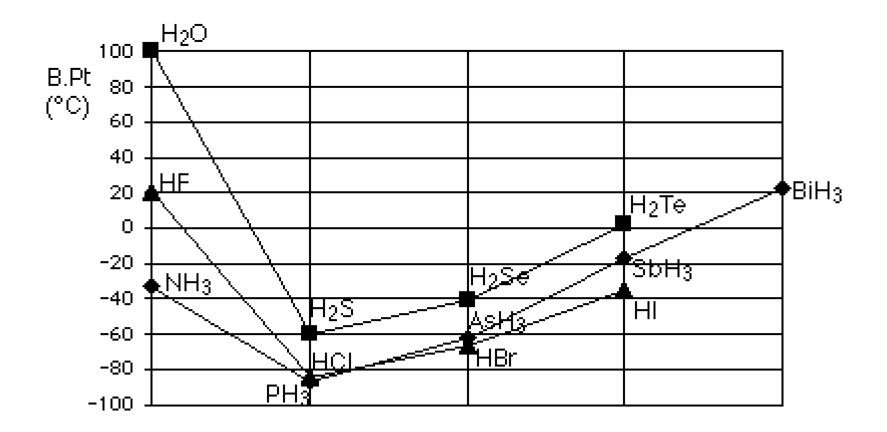
فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الماء السائل.

فلاش يوضح الرابطة الهيدروجينية في الثلج.

وكما يتضح من المثال فإن الرابطة الهيدروجينية تربط الجزء السالب (ذرة ذات سالبية كهربية عالية) في جزيء المادة بالطرف الموجب (ذرة هيدروجين) في جزيء أخر .

أثر الرابطة الهيدروجينية على خواص المادة:

تؤثر الروابط الهيدروجينية على الخواص الطبيعية للمادة ، فدرج الغليان وانصهار المواد المحتوية على روابط هيدروجينية أعلى من درجات غليان وانصهارمثيلاتها من المواد ويبرز هذا الأثر بشكلٍ واضح في خواص الماء ، فللماء صفات خاصة ترجع إلى الروابط الهيدروجينية المميزة التي تربط بين جزيئاته ،فدرجة غليان الماء(100 درجة م) مرتفعة جداً إذا ما قورنتبدرجات غليان مركبات عناصر المجموعة السادسة مع الهيدروجين بالرغم من أن الوزنالجزيء للماء أقل من الوزن الجزيء لهذه المركبات .



كما أن للروابط الهيدروجينية التي تربط بين جزيئات الماء تأثيرمباشر في القيمة العلي اللكثافة التي يتخذها الماءوالتي تساوي1جم / سم مكعب عند 4 درجة مئوي بينما تكون كثافة الماء أقل من(1جم/سم مكعب)عند أعلى وأقل من(4 درجة م) وهذا ما يجعل الجليد يطفوا على سطحالتجمعات المائية عند تجمد الماء .

وأيضاً ترجع خاصيةالتوتر السطحيالمميزة في الماء إلى ارتباط جزيئات الماء بروابط هيدروجينية .

وفيما يلي مقارنة بين الماء والميثان من حيث درجة الغليان ودرجة الانصهار :

Boiling point /°C Melting point /°C Relative molecular mass

CH_4

-182 Melting point /°C 16 Relative molecular mass

-164 Boiling point /°C

H_2O

18 Relative molecular mass

0 Melting point /°C

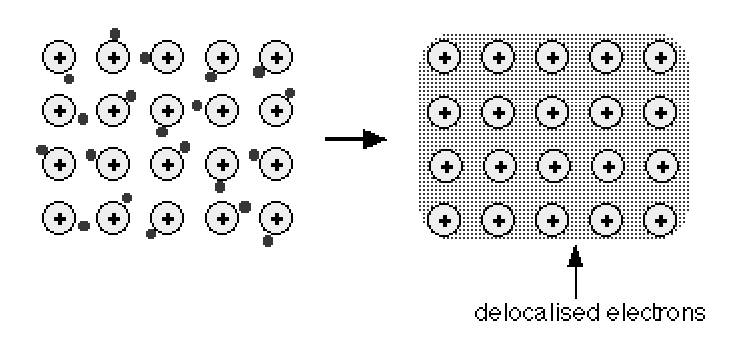
100 Boiling point /°C

يلاحظ الفرق الكبير في درجة الغليان والانصهار بين المركبين فالماء درجة غليانه وانصهاره أعلى بكثير من درجة غليان وانصهار الميثان بالرغم منتقارب الوزن الجزيئي لهما . وبالطبع فإن السبب يرجع إلى قوة الروابط الهيدروجينيةالموجودة في الماء .

الرابطة الفلزية(METALLIC BONDING)

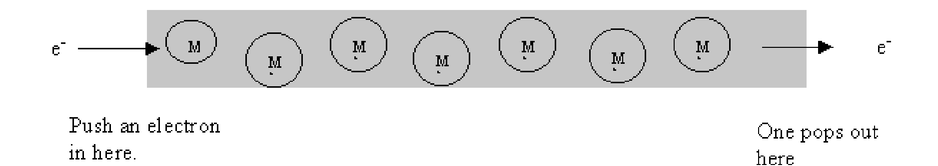
جميع الفلزات (ماعدا الزئبق) توجد في الحالة العنصرية فيالحالة الصلبة ولعل سبب ذلك هو تلك الروابط القوية التي تربط بين ذرات الفلز(المعدن)

فيمكن النظر إلى الفلز في الحالة الصلبة كبحرٍ من الشحنات الموجبة (الأنوية) تتحرك بينها الالكترونات بحرية وتنتقل من ذرة إلى أخرى .



< menu="false" loop="true" quality="high">

وترجع الكثير من خصائص الفلزات الطبيعية إلى طبيعة هذه الرابطة فالتوصيل الكهربي والتوصيل الحراري للفلزات سببه هو حركة الالكترونات الحرة بين الذرات .



< menu="false" loop="true" quality="high">

روابط (قوى) فان درفال:

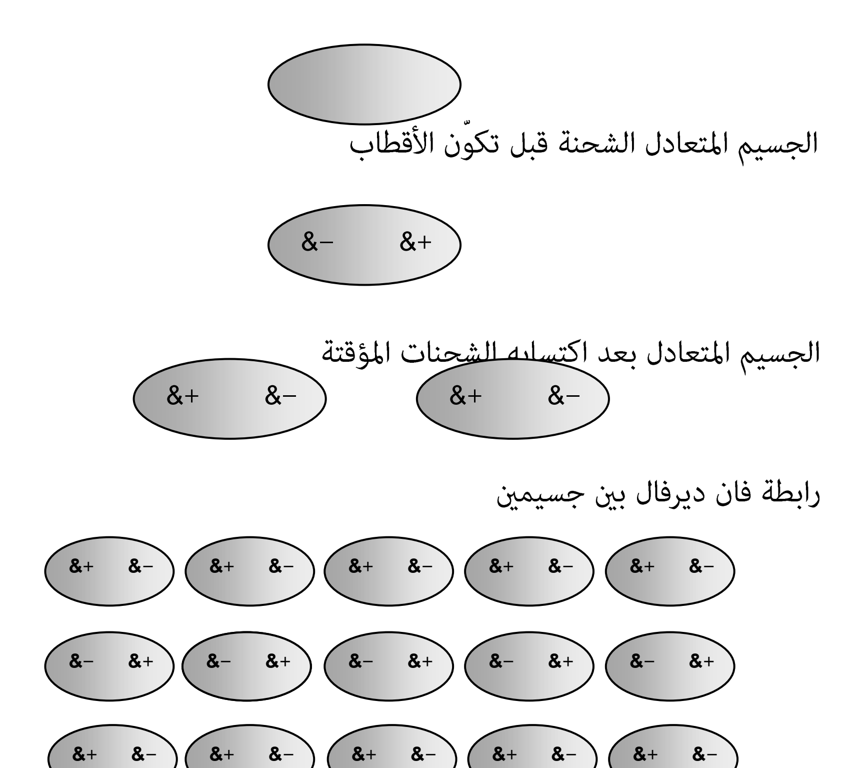
ترتبط جزيئات المركبات التساهمية غير القطبية بعضها ببعض بروابط فيزيائية ضعيفة جداً ناتجة من تجاذب أنوية الذرات في جزيء معين مع الكترونات التكافؤ في جزيء مجاور ، يطلق على هذه القوى روابط فان درفال .

ومثال ذلك ترتبط جزيئات الهالوجينات في حالتها العنصرية بروابط فان درفال ونجد أنه بنزولنا إلى أسفل في المجموعة (من الفلور إلى اليود) تزدادقوة روابط فان درفال بسبب ازدياد العدد الذري (عدد البروتونات في الأنوية وعدد الالكترونات في مستويات الطاقة الالكترونية) لذلك نجد أنه كلما نزلنا إلى أسفل في المجموعة تزداد كثافة الهالوجين كما تزداد درجة غليانه وانصهاره . (الحقيقة هنا كعامل أخر يسبب هذه الزيادة وهو ازدياد الوزن الجزيئي بنزولنا إلى أسفل في مجموعة الهالوجينات) فبينما نجد الفلور غاز خفيف نجد الكلور غاز أثقل منه والبروم سائلواليود مادة صلبة .

عندما تدور الالكترونات عشوائيا حول النواه فانها تتركز احيانا في منطقة معينة وبالتالي تكون للذرة شحنة سالبة مؤقته في تلك المنطقة ...

وفي الاتجاه المعاكس تكون الشحنة موجبة . من هنا تحدث عملية تجاذب بين الطرف الموجب المؤقت في المركب الاول والطرف السالب المؤقت في المركب والثاني والعكس صحيح. وقوة الترابط هذه تسمى قوى فان ديرفال ولان موقع رابطة فان ريرفال غير ثابت فهو متذبذب حسب حركة الالكترونات تكون هذه الرابطة ضعيفة جدا.

يجب أن يكون لدينا تصور كامل عن قوى فان ديرفال حتى نستطيع مناقشة الموضوع والوصولإلى نتيجة ، لذا فأحب أن أضيف وأقول بأن قوى فانديرفال عبارة عن قوى كهربية (تجاذب كهربي) فهي في طبيعتها كالرابطة الأيونية وكالرابطة الهيدروجينية ولكنه تجاذب كهربي ضعيف للغاية ناتج وكما ذكرت الأستاذة لافندر من الأقطاب اللحظية المؤقتة (Temporary fluctuating dipoles) التي تنشأ في الجسيمات المتعادلة نتيجة حركةالالكترونات وتركزها في جزء معين من الجسيم .



الجسيم المتعادل الشحنة قبل تكوّن الأقطاب

الجسيم المتعادل بعد اكتسابه الشحنات المؤقتة

رابطة فان ديرفال بين جسيمين

روابط فان ديرفال بين الجسيمات

ومن المعروف أن قوة هذه الروابط تعتمدعلى عاملين ...

الأول: عدد الالكترونات فكلما كان عدد الالكترونات في الجسيمات (ذرات أو جزيئات) أكثر كانت الرابطة أقوى وهذا ما يفسر ازدياد درجات غليان الهالوجينات كلما نزلنا إلى أسفل في عناصر المجموعة السابعة(أ).

والثاني : المسافة بين الجسيمات فكلما زادت هذه المسافة ضعفت الرابطة ولهذا نجد أن قوى فان ديرفال تزداد قوةًبزيادة الضغط لأن الجسيمات تكون متلاصقة أكثر بزيادة الضغط كما وأنها تضعف بارتفاعدرجة الحرارة لأن الجسيمات تبتعد أكثر بارتفاع درجة الحرارة .

وعليه فإننا _ من وجهة نظري _ يمكن أن نخلص إلى النتيجة التالية:

وهي أن روابط فان ديرفال تربط بين جسيمات المادة الواحدة غالباً ويكون من الصعب تكوّن هذه الروابط بين مادتين منفصلتين ومختلفتين كما هو الحال في مثال الماصة والكتاب ولكبر المسافة بينهما (المقصود بالمسافة هنا المسافة على المستوى الذري اوالجزيئي وليست المسافة المحسوسة والمنظورة) وبعد الجسيمات عن بعضها البعض .

قوى فان دير فال 3 أنواع على وجه الاجمال :

1) قوى لندن (اسم عالم ألماني) الضعيفة وهذه موجودة بين كافة الجزيئات (قطبية أو غير قطبية) و كذلك بين الايونات و الذرات حتى ولو كانت ذرات غاز خامل مثل الهيليوم.

2) قوى ثنائية الاستقطاب (dipole-dipole) وهذه تنشأ فقط بين الجزيئات التي تملك استقطابا مثل جزيئات حمض الهيدروبروميك (HBr) و تكون هكذا HBr....HBrلان الرابطة التساهمية بين الهيدروجين و البروم تربطعنصرين مختلفان في الكهروسالبية و لذلك تتحيز الالكترونات قليلا نحو البروم ممايجعل شحنته سالبة ضعيفة بينما تكون شحنة الهيدروجين موجبة ضعيفة .

3) قوى الارتباط الهيدروجيني و تحصل هذه عندما يقع الهيدروجين بين ذرتين لهما كهروسالبية فائقة مثل (F,N,O) فمثلا ترتبط جزيئات حمض الهيدروفلوريك هيدروجينيا هكذاH-F...H-F مع ملاحظة أن الهيدروجين يعمل كجسر بين ذرات الفلور .

في جميع الاحوال يؤديالارتباط بالقوى أعلاه الى تجاذب تماسك بين أجزاء المادة و يتعزز التماسك في الحالةالصلبة بحيث أنها لا تنهار أو تتفكك .

في السؤال المطروح ، الكتاب يتكون منسليلوز (مادة الورق) وعليه أحبار (الكتابة) عضوية ولا عضوية , كذلك توجد فيهمواد لاصقة وصاقلة وغيرها فهو ككل فيه جاذبيات تماسك وتلاصق على مسافات ضئيلة. في المقابل ، المكتب قد يكون خشبا (السليلوز هو جوهر مادة الخشب ولكنه لا يوجد لوحدهكمكون للخشب) و عليه مادة لاصقة (تسمى فورمايكا وهي بوليمر) و كذلك طلاء. المكتبفيه جاذبيات تماسك وتلاصق خاصة به وعلى مسافات ضئيلة و تختلف عن الاولى الموجودة لدى الكتاب.

حين وضع الكتاب على المكتب ، يكون الواقع مادة لها نوع محدد من التجاذبات (لنقل أ) و ضعت على مادة أخرى لها تجاذباتها (لنسميها ب). حتى ينشأارتباط بين أ و ب ، لا بد أن يمتلك أحدهما أو كلاهما خاصية المواد اللاصقة (adhesive) و هذا في الاصل غير متاح لهما.

الترابط الكيميائى

Chemical Bonding I

هناك سؤال مهم دائما ما يطرح هو لماذا تتفاعل الذرات من العناصر المختلفة دائما مع بعضها البعض؟ وما هي القوى التي تجمع الذرات مع بعضها في الجزيئات أوالأيونات في المركبات الأيونية؟ وما هو الشكل الذي تتخذه هذه الأصناف؟ وفي هذا الفصل والفصل القادم سنحاول أن نجيب على هذه الأسئلة وغيرها، حيث سنبدأ بدراسة أهم نوعين من أنواع الترابط وهما الترابط التساهمي والترابط الأيوني والقوى التي تعمل على ثباتهما.

9 . 1 طريقة لويس للتمثيل النقطي:

ساعد تطور الجدول الدوري وما يتطلبه من فهم لطبيعة التوزيع الإلكتروني العلماء كثيرا حتى يفهموا كيفية تكون الجزيئات للمركبات. حيث أوضح العالم جلبرت لويس أن الذرات تترابط مع بعضها حتى تحصل على أكثر التركيبات الإلكترونية ثباتا وهي التي تجعل الذرة تتخذ تركيبا مشابها للتركيب الإلكتروني للغاز النبيل (الخامل).

ومن المهم التنبيه أن عملية الترابط الكيميائي تتضمن التفاعلات فقط لإلكترونات الغلاف الأخير أي التي تعرف بالكترونات التكافوء في الذرة. وقد وضع لويس طريقة التمثيل النقطي للإلكترونات حتى يستطيع الدارس أن يتابع الكترونات التكافوء التي من الواجب أن لايتغير عددها في التفاعل الكيميائي، وتتضمن طريقة لويس كتابة رمز العنصر ثم احاطته بعدد من النقاط يماثل عدد إلكترونات التكافوء التي تمتلكها الذرة. يوضح الشكل 9 .1 الجدول الدوري وفيه التمثيل النقطي لعناصر المجموعات الرئيسية وكذلك لعناصر الغازات النبيلة. حيث من المهم ملاحظة:

أنه فيما عدا الهيليوم فأن جميع الغازات النبيلة تمتلك ثمانية إلكترونات تكافوء valance electrons.

وأن عدد إلكترونات التكافوء لكل ذرة يتفق مع رقم المجموعة التي ينتمي إليها العنصر في الجدول الدوري (حسب الترقيم القديم). فلو أخذنا الليثيوم على سبيل المثل نجد انه ينتمي إلى المجموعة الأولى أي أنه يحتوي على إلكترون تكافوء وحيد وبذلك يمثل بنقطة واحدة تمثل هذا الإلكترون. ويمثل البريليوم الذي يقع في المجموعة الثانية بنقطتين تعبر عن الإلكتروني التكافوء الخاصة به، وهكذا.

وأن العناصر التي تنتمي إلى نفس المجموعة لها نفس العدد من إلكترونات التكافوء وهذا يتفق مع حقيقة أنها جميعا تتشابه في التركيب الإلكتروني لغلافها الأخير.

وبسبب أن ذرات العناصر الانتقالية واللانثنيدات والأكتيندات تحتوي على غلاف داخلي غير مكتمل فمن الصعب أن تستخدم طريقة لويس المبسطة لوصف ترابطها.

وفي هذا الفصل سوف نقوم باذن الله بدراسة كيفية استخدام الجدول الدوري والتركيب الإلكتروني للتنبوء بنوعية الرابطة التي ستقوم الذرة بتكوينها في أي مركب وكذلك عدد الروابط الممكن لها تكوينهم لتكون أكثر استقرارا.

9 . 2 الرابطة الأيونية:

من المعروف أن ذرات العناصر التي تمتلك طاقة تأين صغيرة تميل إلى تكوين كاتيونات (أيونات موجبة) وبالمقابل فإن العناصر التي لها ألفة إلكترونية عالية تميل بدورها لتكوين أنيونات (أيونات سالبة). وهذا ما يجعلنا نضع القاعدة التالية أن عناصر المجموعتين الأولى والثانية أي الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية تكون كاتوينات بسهولة بسبب انخفاض قيم جهود التأين لإلكترونات التكافوء الخاصة بها. أما الأنيونات فالغالب أنها تتكون من عناصر الهالوجينات والأكسجين. وتتكون الرابطة الأيونية من القوة الكهروستاتيكية التي تعمل على ربط الأيونات المتخالفة في الشحنة مع بعضها البعض. ولشرح هذا نأخذ مركب فلوريد الليثيوم كمثال. عندما يتفاعل فلز الليثيوم مع غاز الفلور يتكون مسحوق أبيض اللون من فلوريد الليثيوم.

لفلز الليثيوم التركيب الإلكتروني : [He] 2s1

ولغاز الفلور التركيب الإلكتروني : [He] 2s2 2p5

وعندما تتقارب الذرتان من بعضهما ينتقل الإلكترون في الفلك 2s1 لفلز الليثيوم إلى الفلك 2p5 في الفلور وبذلك يصبح تمثيل لويس النقطي لهذه الذرات حسب ما هو موضح في الكتاب صفحة 359 – المعادلة 9. 1 وباقي المعادلات. وبذلك يتحول الليثيوم إلى الكاتيون Li^{+} الذي له تركيب غاز الهيليوم النبيل، ويتكون أيون الفلوريد F^{-} الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ويتكون المركب من تجاذب هذين الأنيونين إلى بعضهما ليتكون المركب الذي هو في النهاية متعادل كهربيا.

وهناك الكثير من الأمثلة الشبيهة فمثلا يحترق فلز الكالسيوم في الهواء ليتكون مركب أكسيد الكالسيوم CaO حسب المعادلة الموضحة في صفحة 359. وفيها يفترض أن ينقسم جزيء الأكسجين إلى ذرتين حيث توضح المعادلة التمثيل النقطي بطريقة لويس لكيفية تفاعل احداهما مع كاتيون الكالسيوم Ca^{2+}. (لاتنسي أن تركزي على التركيب الإلكتروني لكل أيون وذرة).

حيث يتضمن تكون الكاتيون Ca^{2+} الذي له تركيب غاز الأرجون النبيل انتقال إلكترونين إلى ذرة الأكسجين فيتكون الأنيون O^{2-} الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ولكن المركب CaO المتكون نفسه متعادل كهربيا.

وكثيرا ما لاتتفق عدد الشحنات على كل من الكاتيون والأنيون أي تكون أحدهما أكبر من الثانية كما في حالة تكون مركب أكسيد الليثيوم $Li2O$ من احتراق فلز الليثيوم في الهواء. حسب المعادلة الموضحة في صفحة 360. ومعها معادلة التمثيل النقطي بطريقة لويس. التي يتضح فيها أن ذرة الأكسجين تستقبل إلكترونين من ذرتي ليثيوم. وكلا الأيونين المتكونين لهما تركيب أقرب غاز نبيل.

وعندما يتفاعل المغنسيوم مع النيتروجين عند درجات الحرارة العالية يتكون مركب نتريد المغنسيوم $Mg3N2$ الذي يتضمن انتقال 6 إلكترونات من المغنسيوم (2 من كل ذرة) إلى ذرتي النيتروجين ليتكون أيون النتريد $N3—$ الذي يشبه تركيبه غاز النيون النبيل.حسب المعادلات الموضحة في صفحة 360.

والمثال المحلول يوضح كيفية تكون مركب أكسيد الألومنيوم.

9. 3 طاقة الشبكة للمركبات الأيونية:

نستطيع من قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية لمختلف العناصر أن نتوقع ما هي العناصر التي تحبذ أن تدخل في روابط أيونية. يعرف جهد التأين بأنه الطاقة اللازمة لنزع أقصى الإلكترونات بعدا عن النواة للذرة في حالتها الغازية.

وتعرف الألفة الإلكترونية بأنها الطاقة المنبعثة من استضافة الذرة في حالتها الغازية لإلكترون في أقصى أغلفتها بعدا عن النواة.

وكما نرى فإن كلا التعريفان يحددان الطاقة للذرة الغازية بينما تكون جميع المركبات الأيونية عند درجة الحرارة العادية و الضغط الجوي واحد في صورة مواد صلبة، مما يجعل قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية غير كافية لتحديد مدى استقرار المركب الأيوني. وقد كنا ذكرنا سابقا أن المركب الأيوني يتكون من تركيب شبكي تتداخل فيه الأيونات المتخالفة الشحنة مع بعضها حيث تعمل كل أيون على احاطة نفسه بعدد محدد من الأيونات التي تخالفه في الشحنة. بمعنى أن ثبات المركب الأيوني يتحدد بناءا على محصلة القوى العديدة التي تمثل التفاعلات التي الأيونات المكونة للشبكة الأيونية وليس فقط على التفاعلات المتبادلة بين الكاتيون المنفرد والأنيون المنفرد.

وتستخدم قيمة طاقة الشبكة البللورية لقياس مدى ثبات المركبات الأيونية حيث تعرف بأنها الطاقة اللازمة لعمل فصل كامل للأيونات المكونة للشبكة البللورية لمول واحد من مركب أيوني وتحويلها للحالة الغازية.

يوضح الجدول 9 . 1 (ص364) طاقة الشبكة بوحدات الكيلو جول / مول Kj/mole لعدد من المركبات الأيونية وقيم درجات الانصهار المقابلة لها. حيث يتضح من القيم أن هناك علاقة تقريبية بين هاتين القيمتين بحيث يمكننا أن نقول أنه كلما زادت قيمة طاقة الشبكة كلما زادت قيمة درجة انصهار المركب الأيوني.

وهذه يمكن تفسيرها كالتالي أنه كلما زاد ثبات المركب كلما أصبح أكثر قدرة على الاحتفاظ الأيونات واحتاج إلى طاقة أكبر لعملية الصهر التي هي عملية فصل الأيونات عن بعضها البعض ليتحول المركب من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة.

لاحظي أن المركبات الأيونية التي تحتوي على أيونات ذات شحنة مزدوجة لها درجات انصهار أعلى من تلك التي تتكون فقط من أيونات وحيدة الشحنة. لذلك فإن أعلى درجات الانصهار هي للمركبات MgCl2 وNa2O و MgO. وهذا بسبب أن قوى التجاذب الكولومبية columbic attraction forces (أي التي تعتمد على الشحنات) تزداد كلما زادت شحنة الأيون.

9 . 4 الرابطة التساهمية:

رغم أن مفهوم الجزيء كان معروفا منذ وقت طويل إلا أن العالم جلبرت لويس كان هو أول من أقترح أن الترابط الكيميائي هو عملية تشارك الإلكترونات بين الذرات. وعليه فقد وصف الرابطة المتكونة في جزيء الهيدروجين على النحو التالي:

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H:H$$

بمعنى أن الرابطة في الجزيء تتكون بازدواج الإلكترونين. وتتكون الرابطة التساهمية covalent bond من مساهمة كل ذرة بالكترون للرابطة التي تجمع بينهما. وعادة ما نشير لهذه الرابطة عند الكتابة بوضع خط يصل بين رمزي الذرتين.

وفي هذه الرابطة يقع الإلكترونين المكونان للرابطة التساهمية تحت تأثير نواتي الذرتين بقوى التجاذب التي تعملان على الامساك بهما في الرابطة. وبصفة عامة تعتبر قوة التجاذب بين الأنوية الإلكترونات هي المسؤول الرئيس عن تكون الروابط التساهمية في جميع الجزئيات الأخرى.

وبالنسبة للذرات الأخرى عديدة الإلكترونات (عدا الهيدروجين) فإن الترابط التساهمي يتضمن فقط الإلكترونات الموجودة في غلاف التكافوء. فإذا أخذنا ذرة الفلور التي لها التوزيع الالكتروني[He] 2S2 2p5 على سبيل المثال نجد أن عملية الترابط فيها تتضمن فقط الإلكترونات في 2sو2p أما إلكترونات الغلاف 1s فهي بسبب قربها الشديد من النواة لها طاقة منخفضة جدا مما يجعلها لاتشارك في الترابط وتبقى لتمثل القلب الداخلي المكتمل للذرة. وبرسم تمثل النقاط بطريقة لويس لذرة الفلور كما في الشكل 9. 1 نجد أن ذرة الفلور لاتحتوي إلا على إلكترون واحد منفرد بينما جميع الإلكترونات الستة الأخرى في غلاف التكافوء تكون مزدوجة وعندما تتكون الرابطة بين ذرتي فلور فإن هذين الإلكترونين يزدوجان ليكونا الرابطة التساهمية التي تجمع هاتين الذرتين ببعضهما في جزيء الفلور. والتي يمكن تمثيلها كما في صفحة 366 في الكتاب.

لاحظي أن الترابط يحدث فقط بين إلكترونين من الإلكترونات التكافوء المقدمين من الذرتين المكونتين للجزيء بينما باقي الأزواج الإلكترونية تظل كما هي دون تغيير وهذه هي ما يطلق عليها الأزواج الفريدة lone pairs. انظري الكتاب.

تسمى الأشكال التي وضعناها لتمثيل الترابط في جزيء الهيدروجين وجزيء الفلور بتراكيب لويس Lewis structures وهي الطريقة المستخدمة للتعبير عن الروابط التساهمية المتكونة بين الذرات المختلفة إما بخط يمثل إلكتروني الرابطة أو بنقطتين تكتبان بين رمزي الذرات الواصلة بينهما، وتمثل الأزواج الفريد كزوج من النقاط توضع على الذرة التي تمتلكها ولكن بصورة مستقلة عن الذرة الأخرى.

يتضح معنى ما سبق من طريقة كتابة تركيب لويس لجزي الماء الذي يتكون من زوجين رابطين بين كل ذرة هيدروجين وذرة الأكسجين هذا بالاضافة إلى زوجين فردين تحملهما ذرة الأكسجين. انظري الكتاب.

لاحظي أنه في كل من جزيء الفلور F2 والماء H2O تحققت القاعدة الثمانية octet rule أي أصبحت كل ذرة في الجزيء محاطة بثمانية إلكترونات أي صار لها نفس تركيب الغاز النبيل. راجعي الشكل 9 .1. وانظري الكتاب – الشكل ذو الدوائر الحمراء. حيث تنص القاعدة الثمانية على أن أي ذرة عدا الهيدروجين تدخل في ترابط تساهمي لتعمل على احاطة نفسها بثمانية إلكترونات لتحصل على تركيب إلكتروني مستقر يشبه تركيب الغاز النبيل. أما ذرة الهيدروجين فبسبب صغر حجمها لايمكنها ذلك ومساهمتها في الروابط تؤدي إلى احاطتها بإلكترونين فقط لتحصل على تركيب الهيليوم والغاز النبيل الوحيد الذي لايمتلك تركيبا ثمانيا لغلافه الأخير.

ومع أهمية القاعدة الثمانية إلا أن انطباقها التام لايكون إلا لعناصر الدورة الثانية من الجدول الدوري أما عناصر الدورة الثالثة فكثيرا ما تظهر بعض الشذوذ عن هذه القاعدة.

كثيرا ما تحقق الذرات القاعدة الثمانية عن طريق تكوين:

روابط أحادية وهي التي تتمثل بزوج من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما.

روابط مزدوجة وهي التي تتمثل بزوجين من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء الأكسجين.

روابط ثلاثية وهي التي تتمثل بثلاث ازواج من الإلكترونات تجمع ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء النتيروجين.

انظري الكتاب كيف تحقق هذه الجزيئات عبر الروابط المزودجة والثلاثية القاعدة الثمانية. وكذلك أمثلة عن جزيء الإيثلين وثاني أكسيد الكربون والأستلين.

تتميز الروابط المزدوجة بأنها قصيرة مقارنة بطول الرابطة الأحادية، ويعرف طول الرابطة بأنه المسافة بين النواتين المكونتين للرابطة التساهمية في الجزيء. يوضح الجدول 9 .2 (ص368) القيم التجريبية لأطوال أنواع مختلفة من الروابط.

مقارنة بين خواص المركبات الأيونية وخواص المركبات التساهمية

تُظهر الخواص الفيزيائية فروق واضحة بين خواص المركبات الأيونية والتساهمية هذه الفروق راجعة إلى اختلاف طبيعة لقوى المكونة لكل نوع من أنواع الترابط. ففي المركبات التساهمية هناك نوعان من قوى التجاذب الأولى هي التي تعمل داخل الجزيء وينتج عنها الامساك بالذرات المختلفة المكونة للجزيء ببعضها البعض، أما النوع الآخر فهو الذي يعمل بين الجزيئات ويمثل القوى البينية التي تربط الجزيئات ببعضها البعض. هذا النوع الأخير من القوى يعتبر ضعيفا مقارنة بالنوع الأول العامل بين الذرات داخل الجزيء لذلك نجد أن الجزيئات المحتوية على روابط تساهمية يمكن أن تكون:

غازات (أي قوى بين الجزيئات ضعيفة جدا)

أو سوائل (أي قوى ضعيفة ولكنها أقوى من حالة الغازات)

ويمكن أن تكون الجزئيات التساهمية مواد صلبة وفي هذه الحالة تختلف القوى بين الجزيئات في شدتها فهناك مركبات تساهمية شديدة الصلابة مثل الألماس وهناك مركبات تساهمية صلبة ولكنها سهلة التكسر مثل النفثالين.

وبالمقابل فإن التجاذب الكهروستاتيكي الذي يجمع الأيونات المختلفة المكونة للشبكة الأيونية في المركبات الأيونية هي قوى كبيرة ولهذا السبب فإن جميع المركبات الأيونية بلا استثناء مركبات صلبة وذات درجات انصهار عالية ومعظمها أيضا يذوب في الماء ليكون محاليل إلكتروليتية لها قدرة كبيرة على توصيل الكهرباء.

كما أن مصاهير المركبات الأيونية هي مواد موصلة جيدة للكهرباء ولكن المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل للكهرباء.

أما المركبات التساهمية فمعظمها لايذوب في الماء وقليل منها له القدرة على توصيل الكهرباء. انظري الجدول 9 .3 (ص368) الذي يوضح مقارنة بين الخواص الفيزيائية لمركب كلوريد الصوديوم كنموذج لمركب أيوني ورابع كلوريد الكربون كنموذج لمركب تساهمي.

9 . 5 السالبية الكهربية:

عندما تتكون رابطة من ذرتين متشابهتين فإن إلكتروني الرابطة سيكونان موجودان في منتصف المسافة بين الذرتين بحيث يتم تقاسمهما بشكل متساوي، بمعنى أن الإلكترونين سيقضيان أوقات متساوية في الفضاء حول كل ذرة. أما في حالة المركب HF التساهمي فإن الذرتين لا تقتسمان إلكتروني الرابطة بشكل متساو والإلكترونات تكون أقرب للفضاء المحيط بذرة الفلور والرابطة المتكونة بينهما تسمى رابطة تساهمية قطبية polar covalent bond. والشكل 9 . 4 يوضح أن كثافة السحابة الإلكترونية عند ذرة الهيدروجين تكون أقل كثيرا من كثافة السحابة الإلكترونية حول ذرة الفلور هذا التوضيح يمثل عدم التجانس في توزيع السحابة الإلكترونية للروابط القطبية التي يمكن اعتبارها حالة وسطية بين الرابطة التساهمية العادية والرابطة الأيونية.

وتدل قيمة السالبية الكهربية للذرات المختلفة على مدى قطبية الرابطة من عدمها، وتعرف السالبية الكهربية بأنها قدرة الذرة على الإستحواذ على إلكترونات الرابطة. بحيث كلما زادت قيمة السالبية الكهربية للذرة كلما دل ذلك على زيادة قدرتها على جذب إلكترونات الرابطة ناحيتها. وكما هو متوقع فإنها قيمة معتمدة على قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية للذرة. فمثلا نجد أن ذرة الفلور تمتلك ألفة إلكترونية عالية جدا وذلك لحاجتها الشديدة للحصول على إلكترون تكمل به التركيب الثماني الخامل لغلافها الأخير وبالمثل فإنها لاتفقد أي من إلكتروناتها بسهولة فهي تمتلك قيمة جهد تأين عالي جدا ولذلك فإنها تعتبر الذرة الأعلى سالبية كهربية على الإطلاق تليها ذرة الأكسجين ثم تتساوى كل ذرات الكلور والنيتروجين في المركز الثالث، حسب القيم الموضحة في الشكل 9 . 5. وبالمقابل نجد أن ذرة الصوديوم تفقد إلكترونها الحادي عشر بسهولة تامة لتحصل على تركيب النيون الخامل وكذلك فإن قدرتها على استضافة أي إلكترون في غلافها الأخير ذات قيمة منخفضة جدا لذلك فإن قيمة السالبية الكهربية لها منخفضة جدا مثلها في ذلك مثل جميع الفلزات القلوية (المجموعة 1A) والفلزات القلوية الأرضية (المجموعة 2A).

ومن التعريف والمناقشة السابقة نجد أن السالبية الكهربية هي عبارة عن خاصية نسبية لاتظهر للذرة إلا عند مقارنتها بالذرات الأخرى. وأنها تتعلق بشكل مباشر بالخاصية الفلزية فهي تزيد بتناقص الخاصية الفلزية للعناصر عبر الدورة في الجدول الدوري فمن المعروف أن الخاصية الفلزية تقل في الاتجاه من اليسار إلى اليمين وكذلك تزيد السالبية الكهربية عند الاتجاه من اليسار إلى اليمين . لاحظي أن بداية الجدول الدوري هي من اليسار). وقد وجد انه كلما زاد الفرق بين عنصرين في قيمة سالبيتهم الكهربية بشكل كبير كلما كانت الفرصة أكبر لتكون رابطة أيونية بينهما. فمن المعروف أن الهالوجينات التي لها أعلى قيم سالبية كهربية تكون مركبات أيونية مع الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية اللواتي لهم أقل قيم سالبية كهربية.

وعندما لايكون الفرق بين العنصرين في قيم السالبية الكهربية كبيرا ولكنه فرق موجود فإن الرابطة المتكونة تكون قطبية وتنحاز إلكترونات الرابطة فيها ناحية الذرة التي لها قيمة أعلى للسالبية الكهربية. يوضح المثال المحلول 9 .2 كيف تساعد قيم السالبية الكهربية لمختلف الذرات في تحديد ما إذا كان المركب المتكون بينهم أيونيا أم تساهميا.

السالبية الكهربية وأعداد التأكسد:

يعرف عدد التأكسد بأنه عدد الشحنات التي تحملها أي ذرة في حالة ما حصل انتقال كامل للالكترونات للذرة ذات السالبية الكهربية الأعلى في الجزيء. خذي مركب الأمونيا NH_3 على سبيل المثال تعطي كل ذرة هيدروجين لذرة النيتروجين إلكترونا لتساهم في تكوين الرابطة وبذلك تصبح الشحنة الموجودة على ذرة النيتروجين 3- ولكل ذرة هيدروجين شحنة مقدارها 1+ ويصبح عدد تأكسد النتيروجين -3 وعدد تأكسد الهيدروجين +1.

وفي مركب فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 وتركيب لويس الموضح له في الكتاب صفحة 372 نجد أن الرابطة بين ذرتي الأكسجين المتماثلتين لاتساهمان في تحديد عدد تأكسد الأكسجين الذي يتحدد عدد تأكسده من مساهمة كل ذرة هيدروجين التي تعطي لكل ذرة أكسجين إلكترونا وبذلك يصبح عدد تأكسد الهيدروجين +1 وعدد تأكسد الأكسجين -1 أي خلاف ما هو مألوف للأكسجين عموما وهي تعتبر حالة خاصة.

9 . 6 كتابة تراكيب لويس:

بالرغم من أن طريقة لويس للتمثيل النقطي والقاعد الثمانية لاتكفيان لوضع تصور حقيقي لكيفية حدوث الرابطة التساهمية إلا أنهما يقدمان مساعدة فعالة لتوضيح مخطط الترابط في كثير من المركبات، وكذلك لتوضيح خواص وتفاعلات الجزيئات. وهناك عدد من القواعد المتبعة لكتابة تراكيب لويس من المهم التدرب عليها جيدا.

اكتبي هيكل المركب باستخدام رموز العناصر التي يتكون منها بحيث تكون العناصر المترابطة بجانب بعضها. هذه الخطوة بسيطة للجزيئات البسيطة مثل الجزيئات ثنائية الذرة ولكنها للجزيئات الأعلى تتطلب معرفة أو تخمين الذرة المركزية فمثلا في حالة ثاني أكسيد الكربون من الواضح أن الذرة المركزية هي الكربون. وفي حالة الأمونيا NH_3 الذرة المركزية هي بدون شك النيتروجين. وبصفة عامة يقال أن الذرة الأقل سالبية كهربية غالبا ما تحتل الموضع المركزي كما في حالة SO_3. وغالبا ما يحتل كل من الهيدروجين والفلور المواضع الطرفية في الجزيئات.

احسبي العدد الكلي لإلكترونات التكافوء المتوفرة لجميع الذرات المكونة للجزيء بالرجوع إلى الشكل 9 .1 إن لزم الأمر. وإذا كان لدينا أنيون فعلينا أن نضيف عدد الشحنات إلى العدد الكلي من الإلكترونات في حالة الكربونات CO_3^{2-} لدينا 4 الكترونات من الكربون وستة إلكترونات لكل ذرة أكسجين أي 18 إلكترون وعليها تضاف إلكتروني الشحنة السالبة. أما في حالة الكاتيونات فالعكس حيث تطرح قيمة الشحنة الموجبة من العدد الكلي كما في حالة أيون الأمونيوم NH_4^+ الذي يحتوي على 5 إلكترونات من النتيروجين أربعة من الهيدروجين ليصبح المجموع تسعة تطرح منها الشحنة الموجبة ويكون العدد الكلي 8 إلكترونات.

اكتبي رابطة أحادية على الأقل بين الذرة المركزية والذرات المحيطة بها ثم اكملي عدد ثمانية إلكترونات للذرات المحيطة مع الأخذ في الاعتبار أن الهيدروجين يشذ في أن أقصى استيعاب له هو إلكترونين فقط. وبذلك تصبح الإلكترونات التي لاتدخل في الترابط على هيئة أزواج فريدة على الذرات. وذلك حتى يكتمل العدد الكلي للإلكترونات حسب ما حسبته في الخطوة 2.

وإذا ظلت الذرة المركزية تحمل عددا من الإلكترونات أقل من ثمانية فعليك أن تكملي العدد بإضافة روابط ثنائية وثلاثية بالتشارك مع الأزواج الفريد على الذرات المحيطة. الأمثلة المحلولة 9 . 3 و 9 . 4 في صفحة 373 توضح هذه القواعد. وكذلك المثال 9 .5 في صفحة 374.

9 . 9 الشذوذ عن القاعدة الثمانية:

لا تنطبق القاعدة الثمانية بشكل تام سوى على عدد محدود من الذرات، والحقيقة أن عنصري البريليوم والبورون أيضا من الدورة الثانية لايستطيعان أساسا تحقيق هذه القاعدة. والكثير من العناصر في الدورة الثالثة تحقق القاعدة ولكن هناك الكثير من الأمثلة لشذوذ عنها وفيما يأتي تفصيل لهذا الأمر.

النواقص عن الثمانيات:

كما في حالة هيدريد البريليوم BeH_2 حيث لايستطيع البريليوم أصلا الوصول إلى التركيب الثماني لعدم دخول الفلك 2p في التوزيع الإلكتروني له. ومثله في هذا مثل مركب ثالث فلوريد البورون BF_3.

الجزيئات ذات اعداد الإلكترونات الفردية:

وذلك مثل جزيء أكسيد النيتريك NO الذي يحتوي على 11 إلكترونا مما يجعل تحقيق القاعدة الثمانية مستحيلا بالنسبة لذرة النيتروجين ومثله جزيء ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 كما في الرسم صفحة 381.

الزيادة عن الثمانيات:

وهذه تحدث لبعض عناصر الدورة الثالثة خاصة عنصري الكبريت 16S والفسفور 15P في بعض مركباتهم مثل مركب سادس فلوريد الكبريت SF_6 ولكن يتبع الكبريت القاعدة الثمانية في مركب ثاني كلوريد الكبريت SCl_2 (الأمثلة موضحة في الكتاب صفحة 381).

الأمثلة المحلولة 9 . 9 و 9 . 10 و 9 . 11 توضح أمثلة على مركبات تشذ عن القاعدة الثمانية.

هناك سؤال مهم دائما ما يطرح هو لماذا تتفاعل الذرات من العناصر المختلفة دائما مع بعضها البعض؟ وما هي القوى التي تجمع الذرات مع بعضها في الجزيئات أوالأيونات في المركبات الأيونية؟ وما هو الشكل الذي تتخذه هذه الأصناف؟ وفي هذا الفصل والفصل القادم سنحاول أن نجيب على هذه الأسئلة وغيرها، حيث سنبدأ بدراسة أهم نوعين من أنواع الترابط وهما الترابط التساهمي والترابط الأيوني والقوى التي تعمل على ثباتهما.

1 . 9 طريقة لويس للتمثيل النقطي:

ساعد تطور الجدول الدوري وما يتطلبه من فهم لطبيعة التوزيع الإلكتروني العلماء كثيرا حتى يفهموا كيفية تكون الجزيئات للمركبات. حيث أوضح العالم جلبرت لويس أن الذرات تترابط مع بعضها حتى تحصل على أكثر التركيبات الإلكترونية ثباتا وهي التي تجعل الذرة تتخذ تركيبا مشابها للتركيب الإلكتروني للغاز النبيل (الخامل).

ومن المهم التنبيه أن عملية الترابط الكيميائي تتضمن التفاعلات فقط لإلكترونات الغلاف الأخير أي التي تعرف بالكترونات التكافوء في الذرة. وقد وضع لويس طريقة التمثيل النقطي للإلكترونات حتى يستطيع الدارس أن يتابع الكترونات التكافوء التي من الواجب أن لايتغير عددها في التفاعل الكيميائي،

وتتضمن طريقة لويس كتابة رمز العنصر ثم احاطته بعدد من النقاط يماثل عدد إلكترونات التكافوء التي تمتلكها الذرة. يوضح الشكل 9 .1 الجدول الدوري وفيه التمثيل النقطي لعناصر المجموعات الرئيسية وكذلك لعناصر الغازات النبيلة. حيث من المهم ملاحظة:

أنه فيما عدا الهيليوم فأن جميع الغازات النبيلة تمتلك ثمانية إلكترونات تكافوء valance electrons.

وأن عدد إلكترونات التكافوء لكل ذرة يتفق مع رقم المجموعة التي ينتمي إليها العنصر في الجدول الدوري (حسب الترقيم القديم). فلو أخذنا الليثيوم على سبيل المثل نجد انه ينتمي إلى المجموعة الأولى أي أنه يحتوي على إلكترون تكافوء وحيد وبذلك يمثل بنقطة واحدة تمثل هذا الإلكترون. ويمثل البريليوم الذي يقع في المجموعة الثانية بنقطتين تعبر عن الإلكتروني التكافوء الخاصة به، وهكذا.

وأن العناصر التي تنتمي إلى نفس المجموعة لها نفس العدد من إلكترونات التكافوء وهذا يتفق مع حقيقة أنها جميعا تتشابه في التركيب الإلكتروني لغلافها الأخير.

وبسبب أن ذرات العناصر الانتقالية واللانثنيدات والأكتيندات تحتوي على غلاف داخلي غير مكتمل فمن الصعب أن تستخدم طريقة لويس المبسطة لوصف ترابطها.

وفي هذا الفصل سوف نقوم باذن الله بدراسة كيفية استخدام الجدول الدوري والتركيب الإلكتروني للتنبوء بنوعية الرابطة التي ستقوم الذرة بتكوينها في أي مركب وكذلك عدد الروابط الممكن لها تكوينهم لتكون أكثر استقرارا.

9 . 2 الرابطة الأيونية:

من المعروف أن ذرات العناصر التي تمتلك طاقة تأين صغيرة تميل إلى تكوين كاتيونات (أيونات موجبة) وبالمقابل فإن العناصر التي لها ألفة إلكترونية عالية تميل بدورها لتكوين أنيونات (أيونات سالبة). وهذا ما يجعلنا نضع القاعدة التالية أن عناصر المجموعتين الأولى والثانية أي الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية تكون كاتوينات بسهولة بسبب انخفاض قيم جهود التأين لإلكترونات التكافوء الخاصة بها. أما الأنيونات فالغالب أنها تتكون من عناصر الهالوجينات والأكسجين. وتتكون الرابطة الأيونية من القوة الكهروستاتيكية التي تعمل على ربط الأيونات المتخالفة في الشحنة مع بعضها البعض. ولشرح هذا نأخذ مركب فلوريد الليثيوم كمثال. عندما يتفاعل فلز الليثيوم مع غاز الفلور يتكون مسحوق أبيض اللون من فلوريد الليثيوم.

لفلز الليثيوم التركيب الإلكتروني : [He] 2s1

ولغاز الفلور التركيب الإلكتروني : [He] 2s2 2p5

وعندما تتقارب الذرتان من بعضهما ينتقل الإلكترون في الفلك 2s1 لفلز الليثيوم إلى الفلك 2p5 في الفلور وبذلك يصبح تمثيل لويس النقطي لهذه الذرات حسب ما هو موضح في الكتاب صفحة 359 – المعادلة 9. 1 وباقي المعادلات. وبذلك يتحول الليثيوم إلى الكاتيون Li^+ الذي له تركيب غاز الهيليوم النبيل، ويتكون أيون الفلوريد F^- الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ويتكون المركب من تجاذب هذين الأنيونين إلى بعضهما ليتكون المركب الذي هو في النهاية متعادل كهربيا.

وهناك الكثير من الأمثلة الشبيهة فمثلا يحترق فلز الكالسيوم في الهواء ليتكون مركب أكسيد الكالسيوم CaO حسب المعادلة الموضحة في صفحة 359. وفيها يفترض أن ينقسم جزيء الأكسجين إلى ذرتين حيث توضح المعادلة التمثيل النقطي بطريقة لويس لكيفية تفاعل احداهما مع كاتيون الكالسيوم Ca^{2+}. (لاتنسي أن تركزي على التركيب الإلكتروني لكل أيون وذرة).

حيث يتضمن تكون الكاتيون Ca^{2+} الذي له تركيب غاز الأرجون النبيل انتقال إلكترونين إلى ذرة الأكسجين فيتكون الأنيون O^{2-} الذي له تركيب غاز النيون النبيل. ولكن المركب CaO المتكون نفسه متعادل كهربيا.

وكثيرا ما لاتتفق عدد الشحنات على كل من الكاتيون والأنيون أي تكون أحدهما أكبر من الثانية كما في حالة تكون مركب أكسيد الليثيوم $Li2O$ من احتراق فلز الليثيوم في الهواء. حسب المعادلة الموضحة في صفحة 360. ومعها معادلة التمثيل النقطي بطريقة لويس. التي يتضح فيها أن ذرة الأكسجين تستقبل إلكترونين من ذرتي ليثيوم. وكلا الأيونين المتكونين لهما تركيب أقرب غاز نبيل.

وعندما يتفاعل المغنسيوم مع النيتروجين عند درجات الحرارة العالية يتكون مركب نتريد المغنسيوم $Mg3N2$ الذي يتضمن انتقال 6 إلكترونات من المغنسيوم (2 من كل ذرة) إلى ذرتي النيتروجين ليتكون أيون النتريد $N3—$ الذي يشبه تركيبه غاز النيون النبيل.حسب المعادلات الموضحة في صفحة 360.

والمثال المحلول يوضح كيفية تكون مركب أكسيد الألومنيوم.

9. 3 طاقة الشبكة للمركبات الأيونية

نستطيع من قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية لمختلف العناصر أن نتوقع ما هي العناصر التي تحبذ أن تدخل في روابط أيونية. يعرف جهد التأين بأنه الطاقة اللازمة لنزع أقصى الإلكترونات بعدا عن النواة للذرة في حالتها الغازية.

وتعرف الألفة الإلكترونية بأنها الطاقة المنبعثة من استضافة الذرة في حالتها الغازية لإلكترون في أقصى أغلفتها بعدا عن النواة.

وكما نرى فإن كلا التعريفان يحددان الطاقة للذرة الغازية بينما تكون جميع المركبات الأيونية عند درجة الحرارة العادية و الضغط الجوي واحد في صورة مواد صلبة، مما يجعل قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية غير كافية لتحديد مدى استقرار المركب الأيوني. وقد كنا ذكرنا سابقا أن المركب الأيوني يتكون من تركيب شبكي تتداخل فيه الأيونات المتخالفة الشحنة مع بعضها حيث تعمل كل أيون على احاطة نفسه بعدد محدد من الأيونات التي تخالفه في الشحنة. بمعنى أن ثبات المركب الأيوني يتحدد بناءا على محصلة القوى العديدة التي تمثل التفاعلات التي الأيونات المكونة للشبكة الأيونية وليس فقط على التفاعلات المتبادلة بين الكاتيون المنفرد والأنيون المنفرد.

وتستخدم قيمة طاقة الشبكة البللورية لقياس مدى ثبات المركبات الأيونية حيث تعرف بأنها الطاقة اللازمة لعمل فصل كامل للأيونات المكونة للشبكة البللورية لمول واحد من مركب أيوني وتحويلها للحالة الغازية.

يوضح الجدول 9 . 1 (ص364) طاقة الشبكة بوحدات الكيلو جول / مول Kj/mole لعدد من المركبات الأيونية وقيم درجات الانصهار المقابلة لها. حيث يتضح من القيم أن هناك علاقة تقريبية بين هاتين القيمتين بحيث يمكننا أن نقول أنه كلما زادت قيمة طاقة الشبكة كلما زادت قيمة درجة انصهار المركب الأيوني.

وهذه يمكن تفسيرها كالتالي أنه كلما زاد ثبات المركب كلما أصبح أكثر قدرة على الاحتفاظ الأيونات واحتاج إلى طاقة أكبر لعملية الصهر التي هي عملية فصل الأيونات عن بعضها البعض ليتحول المركب من الحالة الصلبة إلى الحالة السائلة.

لاحظي أن المركبات الأيونية التي تحتوي على أيونات ذات شحنة مزدوجة لها درجات انصهار أعلى من تلك التي تتكون فقط من أيونات وحيدة الشحنة. لذلك فإن أعلى درجات الانصهار هي للمركبات MgCl2 وNa2O و MgO. وهذا بسبب أن قوى التجاذب الكولومبية columbic attraction forces (أي التي تعتمد على الشحنات) تزداد كلما زادت شحنة الأيون.

9 . 4 الرابطة التساهمية:

رغم أن مفهوم الجزيء كان معروفا منذ وقت طويل إلا أن العالم جلبرت لويس كان هو أول من أقترح أن الترابط الكيميائي هو عملية تشارك الإلكترونات بين الذرات. وعليه فقد وصف الرابطة المتكونة في جزيء الهيدروجين على النحو التالي:

$$H\cdot + \cdot H \rightarrow H:H$$

بمعنى أن الرابطة في الجزيء تتكون بازدواج الإلكترونين. وتتكون الرابطة التساهمية covalent bond من مساهمة كل ذرة بالكترون للرابطة التي تجمع بينهما. وعادة ما نشير لهذه الرابطة عند الكتابة بوضع خط يصل بين رمزي الذرتين.

وفي هذه الرابطة يقع الإلكترونين المكونان للرابطة التساهمية تحت تأثير نواتي الذرتين بقوى التجاذب التي تعملان على الامساك بهما في الرابطة. وبصفة عامة تعتبر قوة التجاذب بين الأنوية الإلكترونات هي المسؤول الرئيس عن تكون الروابط التساهمية في جميع الجزئيات الأخرى.

وبالنسبة للذرات الأخرى عديدة الإلكترونات (عدا الهيدروجين) فإن الترابط التساهمي يتضمن فقط الإلكترونات الموجودة في غلاف التكافوء. فإذا أخذنا ذرة الفلور التي لها التوزيع الالكتروني[He] 2S2 2p5 على سبيل المثال نجد أن عملية الترابط فيها تتضمن فقط الإلكترونات في 2sو2p أما إلكترونات الغلاف 1s فهي بسبب قربها الشديد من النواة لها طاقة منخفضة جدا مما يجعلها لاتشارك في الترابط وتبقى لتمثل القلب الداخلي المكتمل للذرة. وبرسم تمثل النقاط بطريقة لويس لذرة الفلور كما في الشكل 9 . 1 نجد أن ذرة الفلور لاتحتوي إلا على إلكترون واحد منفرد بينما جميع الإلكترونات الستة الأخرى في غلاف التكافوء تكون مزدوجة وعندما تتكون الرابطة بين ذرتي فلور فإن هذين الإلكترونين يزدوجان ليكونا الرابطة التساهمية التي تجمع هاتين الذرتين ببعضهما في جزيء الفلور. والتي يمكن تمثيلها كما في صفحة 366 في الكتاب.

لاحظي أن الترابط يحدث فقط بين إلكترونين من الإلكترونات التكافوء المقدمين من الذرتين المكونتين للجزيء بينما باقي الأزواج الإلكترونية تظل كما هي دون تغيير وهذه هي ما يطلق عليها الأزواج الفريدة lone pairs. انظري الكتاب.

تسمى الأشكال التي وضعناها لتمثيل الترابط في جزيء الهيدروجين وجزيء الفلور بتراكيب لويس Lewis structures وهي الطريقة المستخدمة للتعبير عن الروابط التساهمية المتكونة بين الذرات المختلفة إما بخط يمثل إلكتروني الرابطة أو بنقطتين تكتبان بين رمزي الذرات الواصلة بينهما، وتمثل الأزواج الفريد كزوج من النقاط توضع على الذرة التي تمتلكها ولكن بصورة مستقلة عن الذرة الأخرى.

يتضح معنى ما سبق من طريقة كتابة تركيب لويس لجزي الماء الذي يتكون من زوجين رابطين بين كل ذرة هيدروجين وذرة الأكسجين هذا بالاضافة إلى زوجين فردين تحملهما ذرة الأكسجين. انظري الكتاب.

لاحظي أنه في كل من جزيء الفلور F2 والماء H2O تحققت القاعدة الثمانية octet rule أي أصبحت كل ذرة في الجزيء محاطة بثمانية إلكترونات أي صار لها نفس تركيب الغاز النبيل. راجعي الشكل 9 .1. وانظري الكتاب – الشكل ذو الدوائر الحمراء. حيث تنص القاعدة الثمانية على أن أي ذرة عدا الهيدروجين تدخل في ترابط تساهمي لتعمل على احاطة نفسها بثمانية إلكترونات لتحصل على تركيب إلكتروني مستقر يشبه تركيب الغاز النبيل. أما ذرة الهيدروجين فبسبب صغر حجمها لايمكنها ذلك ومساهمتها في الروابط تؤدي إلى احاطتها بإلكترونين فقط لتحصل على تركيب الهيليوم والغاز النبيل الوحيد الذي لايمتلك تركيبا ثمانيا لغلافه الأخير.

ومع أهمية القاعدة الثمانية إلا أن انطباقها التام لايكون إلا لعناصر الدورة الثانية من الجدول الدوري أما عناصر الدورة الثالثة فكثيرا ما تظهر بعض الشذوذ عن هذه القاعدة.

كثيرا ما تحقق الذرات القاعدة الثمانية عن طريق تكوين:

روابط أحادية وهي التي تتمثل بزوج من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما.

روابط مزدوجة وهي التي تتمثل بزوجين من الإلكترونات يجمعان ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء الأكسجين.

روابط ثلاثية وهي التي تتمثل بثلاث ازواج من الإلكترونات تجمع ذرتين ببعضهما كما في حالة جزيء النتيروجين.

انظري الكتاب كيف تحقق هذه الجزيئات عبر الروابط المزودجة والثلاثية القاعدة الثمانية. وكذلك أمثلة عن جزيء الإيثلين وثاني أكسيد الكربون والأستلين.

تتميز الروابط المزدوجة بأنها قصيرة مقارنة بطول الرابطة الأحادية، ويعرف طول الرابطة بأنه المسافة بين النواتين المكونتين للرابطة التساهمية في الجزيء. يوضح الجدول 9 .2 (ص368) القيم التجريبية لأطوال أنواع مختلفة من الروابط.

مقارنة بين خواص المركبات الأيونية وخواص المركبات التساهمية:

تُظهر الخواص الفيزيائية فروق واضحة بين خواص المركبات الأيونية والتساهمية هذه الفروق راجعة إلى اختلاف طبيعة لقوى المكونة لكل نوع من أنواع الترابط. ففي المركبات التساهمية هناك نوعان من قوى التجاذب الأولى هي التي تعمل داخل الجزيء وينتج عنها الامساك بالذرات المختلفة المكونة للجزيء ببعضها البعض، أما النوع الآخر فهو الذي يعمل بين الجزيئات ويمثل القوى البينية التي تربط الجزيئات ببعضها البعض. هذا النوع الأخير من القوى يعتبر ضعيفا مقارنة بالنوع الأول العامل بين الذرات داخل الجزيء لذلك نجد أن الجزيئات المحتوية على روابط تساهمية يمكن أن تكون:

غازات (أي قوى بين الجزيئات ضعيفة جدا)

أو سوائل (أي قوى ضعيفة ولكنها أقوى من حالة الغازات)

ويمكن أن تكون الجزئيات التساهمية مواد صلبة وفي هذه الحالة تختلف القوى بين الجزيئات في شدتها فهناك مركبات تساهمية شديدة الصلابة مثل الألماس وهناك مركبات تساهمية صلبة ولكنها سهلة التكسر مثل النفثالين.

وبالمقابل فإن التجاذب الكهروستاتيكي الذي يجمع الأيونات المختلفة المكونة للشبكة الأيونية في المركبات الأيونية هي قوى كبيرة ولهذا السبب فإن جميع المركبات الأيونية بلا استثناء مركبات صلبة وذات درجات انصهار عالية ومعظمها أيضا يذوب في الماء ليكون محاليل إلكتروليتية لها قدرة كبيرة على توصيل الكهرباء.

كما أن مصاهير المركبات الأيونية هي مواد موصلة جيدة للكهرباء ولكن المركبات الأيونية في حالتها الصلبة رديئة التوصيل للكهرباء.

أما المركبات التساهمية فمعظمها لايذوب في الماء وقليل منها له القدرة على توصيل الكهرباء. انظري الجدول 9 .3 (ص368) الذي يوضح مقارنة بين الخواص الفيزيائية لمركب كلوريد الصوديوم كنموذج لمركب أيوني ورابع كلوريد الكربون كنموذج لمركب تساهمي.

9 . 5 السالبية الكهربية:

عندما تتكون رابطة من ذرتين متشابهتين فإن إلكتروني الرابطة سيكونان موجودان في منتصف المسافة بين الذرتين بحيث يتم تقاسمهما بشكل متساوي، بمعنى أن الإلكترونين سيقضيان أوقات متساوية في الفضاء حول كل ذرة. أما في حالة المركب HF التساهمي فإن الذرتين لا تقتسمان إلكتروني الرابطة بشكل متساو والإلكترونات تكون أقرب للفضاء المحيط بذرة الفلور والرابطة المتكونة بينهما تسمى رابطة تساهمية قطبية polar covalent bond. والشكل 9 . 4 يوضح أن كثافة السحابة الإلكترونية عند ذرة الهيدروجين تكون أقل كثيرا من كثافة السحابة الإلكترونية حول ذرة الفلور هذا التوضيح يمثل عدم التجانس في توزيع السحابة الإلكترونية للروابط القطبية التي يمكن اعتبارها حالة وسطية بين الرابطة التساهمية العادية والرابطة الأيونية.

وتدل قيمة السالبية الكهربية للذرات المختلفة على مدى قطبية الرابطة من عدمها، وتعرف السالبية الكهربية بأنها قدرة الذرة على الإستحواذ على إلكترونات الرابطة. بحيث كلما زادت قيمة السالبية الكهربية للذرة كلما دل ذلك على زيادة قدرتها على جذب إلكترونات الرابطة ناحيتها. وكما هو متوقع فإنها قيمة معتمدة على قيم جهود التأين والألفة الإلكترونية للذرة. فمثلا نجد أن ذرة الفلور تمتلك ألفة إلكترونية عالية جدا وذلك لحاجتها الشديدة للحصول على إلكترون تكمل به التركيب الثماني الخامل لغلافها الأخير وبالمثل فإنها لاتفقد أي من إلكتروناتها بسهولة فهي تمتلك قيمة جهد تأين عالي جدا ولذلك فإنها تعتبر الذرة الأعلى سالبية كهربية على الإطلاق تليها ذرة الأكسجين ثم تتساوى كل ذرات الكلور والنيتروجين في المركز الثالث، حسب القيم الموضحة في الشكل 9 . 5. وبالمقابل نجد أن ذرة الصوديوم تفقد إلكترونها الحادي عشر بسهولة تامة لتحصل على تركيب النيون الخامل وكذلك فإن قدرتها على استضافة أي إلكترون في غلافها الأخير ذات قيمة منخفضة جدا لذلك فإن قيمة السالبية الكهربية لها منخفضة جدا مثلها في ذلك مثل جميع الفلزات القلوية (المجموعة 1A) والفلزات القلوية الأرضية (المجموعة 2A).

ومن التعريف والمناقشة السابقة نجد أن السالبية الكهربية هي عبارة عن خاصية نسبية لاتظهر للذرة إلا عند مقارنتها بالذرات الأخرى. وأنها تتعلق بشكل مباشر بالخاصية الفلزية فهي تزيد بتناقص الخاصية الفلزية للعناصر عبر الدورة في الجدول الدوري فمن المعروف أن الخاصية الفلزية تقل في الاتجاه من اليسار إلى اليمين وكذلك تزيد السالبية الكهربية عند الاتجاه من اليسار إلى اليمين 0لاحظي أن بداية الجدول الدوري هي من اليسار). وقد وجد انه كلما زاد الفرق بين عنصرين في قيمة سالبيتهم الكهربية بشكل كبير كلما كانت الفرصة أكبر لتكون رابطة أيونية بينهما. فمن المعروف أن الهالوجينات التي لها أعلى قيم سالبية كهربية تكون مركبات أيونية مع الفلزات القلوية والفلزات القلوية الأرضية اللواتي لهم أقل قيم سالبية كهربية.

وعندما لايكون الفرق بين العنصرين في قيم السالبية الكهربية كبيرا ولكنه فرق موجود فإن الرابطة المتكونة تكون قطبية وتنحاز إلكترونات الرابطة فيها ناحية الذرة التي لها قيمة أعلى للسالبية الكهربية. يوضح المثال المحلول 9 .2 كيف تساعد قيم السالبية الكهربية لمختلف الذرات في تحديد ما إذا كان المركب المتكون بينهم أيونيا أم تساهميا.

السالبية الكهربية وأعداد التأكسد:

يعرف عدد التأكسد بأنه عدد الشحنات التي تحملها أي ذرة في حالة ما حصل انتقال كامل للالكترونات للذرة ذات السالبية الكهربية الأعلى في الجزيء. خذي مركب الأمونيا NH_3 على سبيل المثال تعطي كل ذرة هيدروجين لذرة النيتروجين إلكترونا لتساهم في تكوين الرابطة وبذلك تصبح الشحنة الموجودة على ذرة النيتروجين 3- ولكل ذرة هيدروجين شحنة مقدارها1+ ويصبح عدد تأكسد النتيروجين-3 وعدد تأكسد الهيدروجين +1.

وفي مركب فوق أكسيد الهيدروجين H_2O_2 وتركيب لويس الموضح له في الكتاب صفحة 372 نجد أن الرابطة بين ذرتي الأكسجين المتماثلتين لاتساهمان في تحديد عدد تأكسد الأكسجين الذي يتحدد عدد تأكسده من مساهمة كل ذرة هيدروجين التي تعطي لكل ذرة أكسجين إلكترونا وبذلك يصبح عدد تأكسد الهيدروجين +1 وعدد تأكسد الأكسجين -1 أي خلاف ما هو مألوف للأكسجين عموما وهي تعتبر حالة خاصة.

9 . 6 كتابة تراكيب لويس:

بالرغم من أن طريقة لويس للتمثيل النقطي والقاعد الثمانية لاتكفيان لوضع تصور حقيقي لكيفية حدوث الرابطة التساهمية إلا أنهما يقدمان مساعدة فعالة لتوضيح مخطط الترابط في كثير من المركبات، وكذلك لتوضيح خواص وتفاعلات الجزيئات. وهناك عدد من القواعد المتبعة لكتابة تراكيب لويس من المهم التدرب عليها جيدا.

اكتبي هيكل المركب باستخدام رموز العناصر التي يتكون منها بحيث تكون العناصر المترابطة بجانب بعضها. هذه الخطوة بسيطة للجزيئات البسيطة مثل الجزيئات ثنائية الذرة ولكنها للجزيئات الأعلى تتطلب معرفة أو تخمين الذرة المركزية فمثلا في حالة ثاني أكسيد الكربون من الواضح أن الذرة المركزية هي الكربون. وفي حالة الأمونيا NH_3 الذرة المركزية هي بدون شك النيتروجين. وبصفة عامة يقال أن الذرة الأقل سالبية كهربية غالبا ما تحتل الموضع المركزي كما في حالة SO_3. وغالبا ما يحتل كل من الهيدروجين والفلور المواضع الطرفية في الجزيئات.

احسبي العدد الكلي لإلكترونات التكافوء المتوفرة لجميع الذرات المكونة للجزيء بالرجوع إلى الشكل 9 .1 إن لزم الأمر. وإذا كان لدينا أنيون فعلينا أن نضيف عدد الشحنات إلى العدد الكلي من الإلكترونات في حالة الكربونات CO_3^{2-} لدينا 4 الكترونات من الكربون وستة إلكترونات لكل ذرة أكسجين أي 18 إلكترون وعليها تضاف إلكتروني الشحنة السالبة. أما في حالة الكاتيونات فالعكس حيث تطرح قيمة الشحنة الموجبة من العدد الكلي كما في حالة أيون الأمونيوم NH_4^+ الذي يحتوي على 5 إلكترونات من النتيروجين أربعة من الهيدروجين ليصبح المجموع تسعة تطرح منها الشحنة الموجبة ويكون العدد الكلي 8 إلكترونات.

اكتبي رابطة أحادية على الأقل بين الذرة المركزية والذرات المحيطة بها ثم اكملي عدد ثمانية إلكترونات للذرات المحيطة مع الأخذ في الاعتبار أن الهيدروجين يشذ في أن أقصى استيعاب له هو إلكترونين فقط. وبذلك تصبح الإلكترونات التي لاتدخل في الترابط على هيئة أزواج فريدة على الذرات. وذلك حتى يكتمل العدد الكلي للإلكترونات حسب ما حسبته في الخطوة 2.

وإذا ظلت الذرة المركزية تحمل عددا من الإلكترونات أقل من ثمانية فعليك أن تكملي العدد بإضافة روابط ثنائية وثلاثية بالتشارك مع الأزواج الفريد على الذرات المحيطة. الأمثلة المحلولة 9 . 3 و 9 . 4 في صفحة 373 توضح هذه القواعد. وكذلك المثال 9 .5 في صفحة 374.

9 . 9 الشذوذ عن القاعدة الثمانية:

لا تنطبق القاعدة الثمانية بشكل تام سوى على عدد محدود من الذرات، والحقيقة أن عنصري البريليوم والبورون أيضا من الدورة الثانية لا يستطيعان أساسا تحقيق هذه القاعدة. والكثير من العناصر في الدورة الثالثة تحقق القاعدة ولكن هناك الكثير من الأمثلة لشذوذ عنها وفيما يأتي تفصيل لهذا الأمر.

النواقص عن الثمانيات

كما في حالة هيدريد البريليوم BeH_2 حيث لايستطيع البريليوم أصلا الوصول إلى التركيب الثماني لعدم دخول الفلك 2p في التوزيع الإلكتروني له. ومثله في هذا مثل مركب ثالث فلوريد البورون BF_3.

الجزيئات ذات اعداد الإلكترونات الفردية:

وذلك مثل جزيء أكسيد النيتريك NO الذي يحتوي على 11 إلكترونا مما يجعل تحقيق القاعدة الثمانية مستحيلا بالنسبة لذرة النيتروجين ومثله جزيء ثاني أكسيد النيتروجين NO_2 كما في الرسم صفحة 381.

الزيادة عن الثمانيات:

وهذه تحدث لبعض عناصر الدورة الثالثة خاصة عنصري الكبريت 16S والفسفور 15P في بعض مركباتهم مثل مركب سادس فلوريد الكبريت SF_6 ولكن يتبع الكبريت القاعدة الثمانية في مركب ثاني كلوريد الكبريت SCl_2 (الأمثلة موضحة في الكتاب صفحة 381).

الأمثلة المحلولة 9 . 9 و 9 . 10 و 9 . 11 توضح أمثلة على مركبات تشذ عن القاعدة الثمانية.

الفصل السابع

الروابط الأيونيــة

تحتوي الذرة في مركزها على بروتونات، نيوترونات وتدور حولها الإلكترونات. سرعة الإلكترونات التي تدور حول النواة حوالي- 1080000 كم/ساعة. نصف قطر النواة تقريباً 10-10 متر، لذلك يصعب تحديد مكان الإلكترون.

الجسم	كرة تنس	بكتيريا	فيروس	جزيء	ذرة
القطر بالأمتار	10-1	10-6	10-8	10-9	10-10

قانون كولون- يصف العلاقة الطردية بين شحنة الجسيمات وبين محصلة القوة بينهما. توجد علاقة عكسية بين مربع البعد بين الجسيمات المشحونة وبين محصلة القوة بينهما.

توجد قوى تنافر بين البروتونات الموجودة في النواة، وقوى تجاذب بين البروتونات وبين الإلكترونات حول النواة. تتعلق قوى التجاذب هذه بالبعد بين هذه الجسيمات.

الرباط الكيماوي هو محصلة قوى التجاذب وقوى التنافر بين الذرات.

أنواع الأربطة الكيماوية داخل الجزيئات :

الرباط الأيوني- يتكون هذا الرباط من خسارة في الإلكترونات وربح فيها. حيث تخسر الذرة (الفلز عادة) إلكتروناً واحداً أو أكثر، وتسمى أيوناً موجباً فيه عدد البروتونات أكثر من عدد الإلكترونات, تربح الذرة الثانية نفس العدد من الإلكترونات وتسمى أيوناً سالباً يكون فيه عدد الإلكترونات أكثر من عدد البروتونات.

إلكترونات التكافؤ- هي الإلكترونات الموجودة في مستوى الطاقة الأعلى للذرة وتشارك في الرباط الكيماوي.

توجد قوة تجاذب بين الأيون الموجد وبين الأيون السالب وتسمى هذه القوة بالرباط الأيوني(الإلكتروفلنتي).

العوامل التي تؤثر على قوة الرباط الايوني:

كمية الشحنة-كلما زادت كمية الشحنة كلما نقصت طاقة الرباط الأيوني ويصبح المركب الأيوني أكثر استقراراً .

كبر نصف قطر الذرة- كلما كبر نصف القطر الذري لأحد الأيونين أو كليهما زادت طاقة الرباط الأيوني ويصبح المركب أقل استقراراً.

كلما كبر الحجم الذري للايونات قل التجاذب بينهما وبذلك يقل استقرار الرباط مثال قوة الرباط داخل كل من المركبين كلوريد الصويوم وكلوريد البوتاسيوم.

بينما كلما زادت كثافة الشحنة زاد التجاذب بين الايوانات وكان الرباط اكثر استقرار

مثال : قارن بين كلوريد الصوديوم وكلوريد المغيزيوم.

صفات المركبات الأيونية:

للمركبات الأيونية أشكال بلورية. في هذه الأشكال ترتيب بلوري منظم للأيونات بحيث أن كل أيون ذو شحنة معينة يكون منجذباً إلى مجموعة من الأيونات ذو الشحنة المخالفة ، بمعنى أن الأيون الواحد يكون مرتبطاً بعدة روابط أيونية في نفس الوقت. لذلك المركبات الأيونية عادةً في الحالة الصلبة (كثافة عالية) ولها درجات انصهار وغليان عاليتين .

هذه المركبات غير موصلة للكهرباء في الحالة الصلبة بسبب الرباط القوي بين الأيونات الذي يجعلها غير قادرة على الحركة. تصبح هذه المركبات موصلة للكهرباء عند صهرها أو إذابتها في الماء (الأيونات حرة الحركة في بعد إنصهارها وفي المحلول المائي).

الرباط الكوفلنتي- توجد في الطبيعة(وفي المختبر) مركبات كثيرة غير مبينة من أيونات بل من جزيئات مثل: $C_6H_{12}O_6$. CH_4، كذلك بعض العناصر مبنية من جزيئات تتكون من ذرتين أو أكثر مثل:....H_2, O_2, N_2.

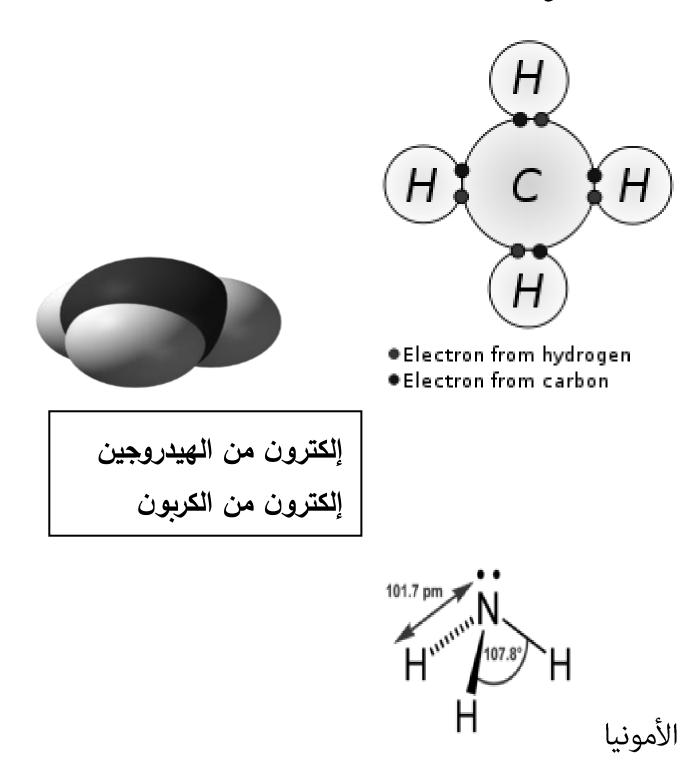
الرباط في العناصر الجزيئية-عند إقتراب ذرتي هيدروجين من بعضهما البعض الى مسافة "كافية" فإن إلكترون كل ذرة منهما يتعرض الى جذب نواة الذرة الثانية، ولكن لا تنتقل الإلكترونات من ذرة لأخرى بسبب تماثل النواتين في قوة جذب الإلكترونات. نتيجة لذلك ينجذب زوج الإلكترونات في آن واحد للنواتين، فتزيد إمكانية تواجده في الفراغ بين النواتين وسيكون هناك ضباب إلكتروني كثيف. التجاذب الكهربائي المتكوّن بين النواتين الموجبتين من ناحية ومن الضباب الإلكتروني الكثيف الموجود بينهما من ناحية أخرى سيؤدي لارتباط ذرتي الهيدروجين في جزيء ثنائي الذرات H2.

إن كل ذرة من ذرات الهيدروجين تساهم بالكترون التكافؤ الموجود فيها لزوج الإلكترونات المشترك الذي يربط الذرتين ببعضهما مكوناً جزيئاً واحداً. يسمى هذا الرباط بالرباط الكوفلنتي (التشاطري).

الرباط الكوفلنتي هو رباط يتم بين ذرتين بواسطة زوج أو عدة أزواج من الإلكترونات المشتركة.

لا يمكن في الرباط الكوفلنتي تحديد مصدر الإلكترون الموجود في الضباب الإلكتروني المشترك. زوج الإلكترونات المشترك ينتمي للذرتين في الجزيء.الصيغة التي تمثل إلكترونات جزيء الهيدروجين H2:

H-H. ترتبط ذرات الهيدروجين بذرات لا فلزية أخرى برباط كوفلنتي لإنتاج جزيئات مختلفة، مثل:CH_4



إلكترون من الهيدروجين
إلكترون من الكربون

الأمونيا

السالبية الكهربائية-تعبر عن مقدرة العنصر على جذب الإلكترونات. كلما كبر العدد يشير ذلك الى مقدرة أكبر للعنصر على جذب الإلكترونات. أعلى قيم للسالبية الكهربائية في اللافلزات.

فمثلاً في الهلوجينات:

العنصر	فلور	كلور	بروم	يود
السالبية الكهربائية بوحدة باولنج	4	3	2.8	2.5

عند تواجد إلكترونات الرباط الكوفلنتي بكثافة كبيرة حول نواة ذرة فتكون المنطقة المجاورة لنواة الذرة لها شحنة سالبة نسبياً (العنصر الذي له سالبية أعلى)، وحول نواة الذرة الثانية المرتبطة ذات السالبية الكهربائية الأقل شحنة موجبة نسبياً. يسمى الرباط رباط كوفلنتي قطبي، مثال الرباط في المركب كلوريد الهيدروجين HCl- H CL ×× للكلور شحنة سالبة نسبية لأن سالبيته الكهربائية أعلى من السالبية الكهربائية للهيدروجين.

الطاقة في التفاعلات الكيميائية:

ترافق عادةً التفاعل الكيميائي تغيّرات في الطاقة. يحدث قسم من التفاعلات الكيميائية من خلال استيعاب طاقة من البيئة، وقسم منها من خلال إطلاق طاقة إلى البيئة. التفاعلات التي تُطلق طاقة (الإكسوثرمية- المشعة اللحرارة)- هي تفاعلات تنطلق فيها طاقة، كتفاعل الاحتراق؛ التفاعلات التي تستوعب طاقة (الإندوثرمية-الماصّة للحرارة)-

هي تفاعلات تُستوعب فيها طاقة، كعملية التركيب الضوئي. بشكل عامّ، التفاعل الكيميائي منوط بتكوين أربطة كيميائية وبتفكيك أربطة كيميائية بحيث يحدث خلال التفاعل استيعاب للطاقة وكذلك إطلاق للطاقة. إذا انطلقت في العملية الكلّية كمّية أكبر من الطاقة التي استوعبت- يكون التفاعل إكسوثرمياَ، وإذا استوعبت في العملية الكلّية كمّية أكبر من الطاقة التي انطلقت- يكون التفاعل إندوثرمياَ. التغيّرات في درجة حرارة البيئة يمكنها أن تدلّ على نوع التفاعل. عندما ترتفع درجة حرارة البيئة، يمكن الاستنتاج أنّ التفاعل كان إكسوثرمياَ، وعندما تنخفض درجة حرارة البيئة، يمكن الاستنتاج أنّ التفاعل كان إندوثرمياَ.

مثال1 – إذابة هيدروكسيد الصوديوم (أو أي مسحوق غسيل في الماء) هو تفاعل مشع للحرارة.

مثال2- تفاعل ملح الليمون مع كربونات الكالسيوم هو تفاعل ماص للحرارة.

الفصل الثامن

الكيمياء الكهربائية

دراسة العلاقة بين الطاقة الكيميائية والطاقة الكهربائية وكيفية تحويل أحدهما إلى الآخر .

تعتبر جميع التفاعلات الكيميائية كهربائية على المستوى الذري بحيث يمكن القول بأن كل الكيمياء هي عبارة عن كيمياء كهربائية. وفي هذا الجزء تعني الكيمياء الكهربائية بدراسة محاليل الالكتروليتات، والظواهر التي تحدث عند غمس إلكترودات (أقطاب) في هذه المحاليل.

وينشأ عن حركة شحنة كهربائية في موصل أو محلول - مهما كان نوعها- تيار كهربائي، وتختلف طبيعة الجسم المشحون طبقا لما إذا كان الموصل الكهربائي معدني (metallic)، أيوني، أو غازي . ففي الفلزات تكون حركة التيار الكهربائي عبارة عن الإلكترونات ، وفي المحاليل أو مصهور الأملاح تكون عبارة عن هجرة الأيونات الموجبة أو السالبة – بينما في الغازات ، تتحرك كل من الأيونات والإلكترونات .

وترتبط دراسة الكيمياء الكهربية بالتوصيل الأيوني في المحاليل، ومصهور الأملاح.

التـآكـل:

التآكل هو التلف الذي يصيب الفلزات تدريجيا كالتفتت أو التحول إلى أكاسيد (مثل صدأ الحديد) أو مركبات أخرى هشة نتيجة لتعرضها لعوامل طبيعية أو لمواد كيميائية مختلفة.

ويمكن تقسيم التآكل من حيث طبيعته إلى قسمين هما التآكل الكيميائي و التآكل الكهروكيميائي.

ودراسة ظاهرة التآكل له أهميه كبرى من النواحي الثلاث التالية :

أ- فمن الناحية الاقتصادية تتمثل في تقليل الفاقد من المواد المعدنية المعرضة للتآكل مثل أنابيب البترول والمياه، والخزانات المعدنية، والأجزاء المعدنية المكونة للآلات، السفن والكباري، والمباني البحرية وغيرها ....

ب- تحقيق الأمان للإمكانات والبنايات التي إذا تعرضت للتآكل قد تنهار محدثة عواقب وخيمة وكوارث, مثال ذلك أواني الضغط العالي ، الغلايات Boilers ، الحاويات المعدنية للمواد المشعة، ريش التوربينات ، توصيلات الكباري المعدنية ، مكونات الطائرات وغيرها .

ج- حماية مخزون العالم من المعادن التي قد تفقد عن طريق التآكل ، وبالتالي المحافظة على المخزون من الطاقة و الماء المستخدمين في إعادة تصنيع و تشكيل ما فقد من معادن .

العوامل التي تؤثر على تآكل المعادن :

1- نوع المعدن .

2- درجة نقاوة الفلز .

3- طبيعة الطبقة المتكونة .

4- طبيعة الوسط .

5- المواد الذائبة .

طرق الوقاية من التآكل :

1- اختبار الفلز المناسب للوسط .

2- إزالة الإجهادات .

3- الطلاء .

أنواع التآكل :

1- التآكل المنظم (أو العام) Unform (General) Corrosion

2- التآكل الثاقب Pitting Corrosion

3- التآكل بإزالة الخارصين أو التآكل الجزئي

Dezincification and Parting

4- تآكل حدود الحبيبات المعدنية Integranular Corrosion

5-التشقق Cracking

تعريف المثبطات وأهميتها

Definition and importance of inhibitors

المثبطات inhibitors عبارة عن مواد كيميائية عند إضافتها بكميات بسيطة للوسط الأكآل المتصل مع المعدن أو السبيكة تقلل من معدل التآكل corrosion rate بواسطة إعاقة كل من العملية المصعدية anodic process أو العملية المهبطية cathodic process.

تقسم المثبطات لأقسام وفقاً لما يلي :

1- طبيعية عملها action:

مثبطات مصعدية anodic inhibitors

مثبطات مهبطية cathodic inhibitors

2- ميكانيكية عملها mechanism of action :

مسممات تصاعد الهيدروجين hydrogen evolution poisons ، كاسحة للتآكل scavengers ، مثبطات بخارية vapour phase ومثبطات مدمصة adsorption inhibitors وتُمثل المثبطات المدمصة الجزء الأكبر من أنواع المواد المثبطة للتآكل.

تعتبر المحاليل المائية للأحماض من أكثر الأوساط الأكالة و معدل تدمير أو تآكل المعادن في هذه الأوساط عالي جدا خاصة عندما تكون نواتج التآكل ذائبة .

واختيار المثبطات يعتمد على نوع الحمض ، تركيزه ، درجة الحرارة وسرعة الجريان وذوبان المواد العضوية أو غير العضوية أو كلاهما الموجودة بكميات مناسبة و كذلك على نوع المعدن .

بوجه عام فإن استخدام المثبطات يوفر وسيلة رخيصة و سهلة التطبيق و ذات فعالية في الحد من التآكل .

المثبطات الآمنة save inhibitors :

تستخدم المثبطات من سنوات عديدة لحماية المعادن التي يجب أن تحتفظ بخواصها الكيميائية والفيزيائية لفترة زمنية طويلة. وتستخدم كثير من المركبات العضوية والمركبات غير العضوية للحد من التآكل، لكن نظراً لكون معظم هذه المركبات مصنعة كيميائياً ولذلك غالية وتعتبر خطرة على حياة الكائنات والبيئة وعموماً تستخدم المركبات العضوية المحتوية على ذرة كبريت، فوسفور أو نيتروجين كمثبطات للتآكل ذات كفاءة . ومع ذلك فإن استخدام هذه محدود لأنها تزيد من خطر التلوث .

ومن المهم جداً أن تكون المركبات المختارة المستخدمة كمثبطات للتآكل من المركبات الرخيصة والآمنة . وقد استبدلت الكرومات حديثا بمثبطات بيئية مثل أملاح الزنك ، فوسفات الكالسيوم ، أو المركبات ذات المنشأ الطبيعي مثل : العسل – قشر الليمون – البرتقال – الحنا – الصبار – بول الإبل ....

طرق قياس معدل التآكل :

1- طرق كيميائية :

1- طريقة الفقد في الوزن (WLM) Weight loss method

وهي الطريقة التقليدية والأكثر كفاءة لتعيين معدل التآكل للمعادن ويتبع فيها الآتي :

تنظف العينة وتُجلى polished بإستخدام أوراق صنفرة emery paper تتدرج من الخشن إلى الناعم.

تغسل العينة جيداً بالماء ثم يزال ماعليها من دهون باستخدام مذيب مناسب مثل الأسيتون ثم تجفف.

توزن العينة بدقة ويحدد مساحة سطحها .

تغمر العينة كلها في المحلول المسبب للتآكل بحيث يغطي المحلول كامل سطح العينة، وتترك لمدة معينة.

تزال العينة من المحلول وتنظف لإزالة نواتج التآكل من على السطح ثم تجفف ويعاد وزنها بدقة.

يحسب معدل التآكل من قسمة الفوارق في الوزنين قبل وبعد التآكل على مساحة سطح العينة A مدة غمرها في المحلول

Rate = W1 - W2 / A × t∞ gm.cm-2mint-1

قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

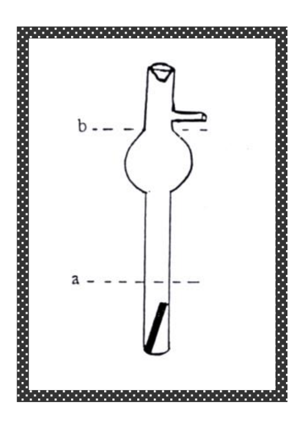
Hydrogen evolution measurements (HEM)

يوضح الشكل (1) الخلية المستخدمة في الدراسة الكيميائية والتي لها نفس الشكل الذي وضعه ميليوس Mylius يصل الحجم الكلي للخلية "a" إلى 50 مل، حيث يجمع الغاز المتصاعد من الذراع الجانبي "A" بواسطة خرطوم بولي ايثيلين مرن يوصل بسحاحة لجمع الغاز المتصاعد شكل (2).

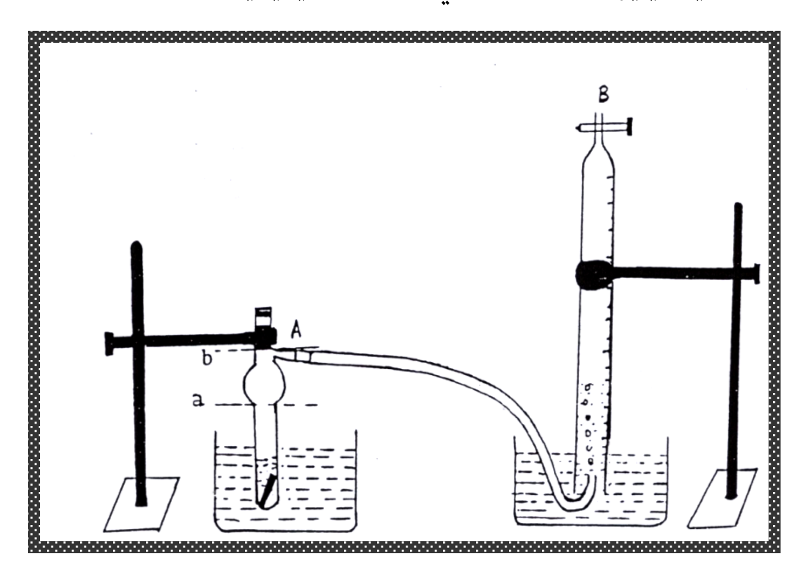
تثبت خلية التفاعل عند العنق (b) على حامل، وتستخدم في الدراسة الكيميائية أقطاب ذات شكل اسطواني حيث يوزن القطب النظيف والمعالج سطحه كما وصف سابقاً ويتم تعيين مساحة العينة قبل الدراسة، ثم تغمر العينة في المحلول تحت الدراسة، حيث يتم مباشرة رصد حجم الهيدروجين المتصاعد كدالة للزمن ومنها يتم حساب حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (مل. سم -2 دقيقة -1).

2- طرق كهروكيميائية:

تستخدم طريقتان وهي قياسات استقطاب الجهد الحركي والقياسات الطيفية للمعاوقة الكهروكيميائية.



شكل (1) : خلية ميليوس المستخدمة في الدراسة الكيميائية



شكل (2) : النظام المستخدم في الدراسة الكيميائية

التجربة الأولى:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك(H_2SO_4) 2 مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً بالماء المقطر ُثم بقليل من الحمض المحضر ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W_1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$A = 2\pi r L + 2\pi r2$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد(V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات ml. -1 . cm-2.mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2 .mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R' = W1 - W2 / A \times t\infty$$

التجربة الثانية:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام مركب ثيوسمي كاربازايد بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوى على-10×2 3 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للحمض

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$$V = 2 \times 100 / 4 = 50 \text{ ml}$$

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1 \times V = 2 \times 10\text{-}3 \times 100$

$V = 2 \times 10\text{-}3 \times 100 / 0.1 = 2$ ml

حيث يضاف 50 مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 2 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها محلولالحمض المحضر مع المثبط بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$A = 2\pi r L + 2\pi r^2$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة (W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R^{o} بوحدات ml. . cm-2.mint-1

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm . cm-2 .mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^{o'} = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد: $(Inh.\%) = R - R^{o} / R \times 100$ Inhibition %

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$(Inh.\%) = R' - R'^{o} / R' \times 100$ Inhibition %

ملحوظة :

في حالة الدقة في العمل فإن قيم نسبة التثبيط باستخدام الطريقتين لا بد أن تكون متساوية أو على الأقل متقاربة جداً.

التجربة الثالثة

دراسة تآكل الألومنيوم في الوسط القاعدي باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم (NaOH) 2 مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها محلول الهيدروكسيد المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$A = 2\pi r L + 2\pi r2$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات ml. cm-2.mint-1 .

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^{o\prime} = W1 - W2 / A \times t\infty$$

التجربة الرابعة:

دراسة تثبيط تآكل الألومنيوم في الوسط القاعدي باستخدام مركب ثيوسمي كاربازايد بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعد والفقد في الوزن.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على 2×10-3 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V' = M \times V$ قبل التخفيف للقاعدة

$$4 \times V = 2 \times 100$$

$$V = 2 \times 100 / 4 = 50 \text{ ml}$$

بعد التخفيف $M\times V = M'\times V'$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1\times V = 2 \times 10\text{-}3 \times 100$

$V=2 \times 10\text{-}3 \times 100 / 0.1 = 2$ ml

حيث يضاف 50 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 2 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها محلول القاعدة مع المثبط المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

الزمن t	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R^{o} بوحدات ml. . cm2. mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm2. mint باستخدام العلاقة:

$$R^{o\prime} = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$(Inh.\%) = R - R^{o} / R \times 100 \quad Inhibition\ \%$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$(Inh.\%) = R' - R'^{o} / R' \times 100 \quad Inhibition\ \%$$

ملحوظة :

في حالة الدقة في العمل فإن قيم نسبة التثبيط باستخدام الطريقتين لا بد أن تكون متساوية أو على الأقل متقاربة جداً.

التجربة الخامسة:

دراسة تثبيط تآكل الحديد في الوسط الحمضي باستخدام بول الإبل (مثبط طبيعي) بطريقتي قياس حجم الهيدروجين المتصاعدوالفقد في الوزن:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك(H_2SO_4)2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على(v/v)%10من بول الإبل وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للحمض.

$4 \times V = 2 \times 100$

$V = 2 \times 100 / 4 = 50$ ml

حيث يضاف 50 مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه10مل من المثبط ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r^2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي.

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

9. بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2).

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدات ml. -1 . cm-2. mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^{o\prime} = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$\text{(Inh.\%)} = R - R^{o} / R \times 100 \qquad \text{Inhibition \%}$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$\text{(Inh.\%)} = R' - R'^{o} / R' \times 100 \qquad \text{Inhibition \%}$$

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من هيدروكسيد الصوديوم 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على 15%(v/v) من مستخلص نبات النيم وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للقاعدة

$4 \times V = 2 \times 100$

$V = 2 \times 100 / 4 = 50$ ml

حيث يضاف 50 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 100 مل ثم تضاف إليه 15 مل من المثبط ثم يكمل للعلامة.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها هيدروكسيد الصوديوم المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي.

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R° بوحدات ml. -1 . cm-2. mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R^{\circ\prime} = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تحسب نسبة التثبيط كما يلي:

في حالة استخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد:

$$(Inh.\%) = R - R^{\circ} / R \times 100 \text{Inhibition } \%$$

في حالة استخدام طريقة الفقد في الوزن:

$$(Inh.\%) = R' - R'^{\circ} / R' \times 100 \text{Inhibition } \%$$

دراسة تأثير تركيز الحمض على معدل تآكل الحديد

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك بتراكيز مختلفة (0.5، 1.0،1.5، 2.0) مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك 0.5 مولار المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 27 °م (درجة حرارة الغرفة)، ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$A = 2\pi r^2 + 2\pi r L$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن t

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات ml. -1 . cm-2. mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2. mint-1 باستخدام العلاقة:

$R' = W1 - W2 / A \times t\infty$

تكرر الخطوات من 2- الحمض ومعدل التآكل.

التجربة الثامنة:

دراسة تأثير درجات الحرارة على معدل تآكل الحديد في الوسط الحمضي.

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 0.5 مولار بطريقة التخفيف.

تغسل خلية ميليوس جيداً ثم يوضع بها حمض الكبريتيك المحضر بدقة ثم تغطى.

توضع الخلية في حمام مائي درجة حرارته 30 °م (درجة حرارة الغرفة)،

ثم توصل الخلية بسحاحة مدرجة (50مل) بواسطة الذراع A عن طريق خرطوم البولي ايثيلين.

يترك المحلول داخل الحمام المائي لمدة 10 دقائق حتى يأخذ المحلول درجة الحرارة المطلوبة.

تصنفر العينة باستخدام ورق الصنفرة الأكثر خشونة ثم الأقل خشونة بالتدريج وفي اتجاه واحد حتى يصبح سطح العينة ناعماً متجانساً، ثم تغسل بالماء المقطر عدة مرات ثم بالأسيتون وتجفف بتيار من الهواء البارد.

توزن العينة وليكن وزنها الابتدائي (W1) ثم تقاس أبعادها باستخدام الورنية ثم تعين مساحة العينة المستخدمة باستخدام العلاقة:

$$A = 2\pi r L + 2\pi r^2$$

حيث: r نصف قطر العينة.

L طول العينة و π النسبة التقريبية 3.14.

توضع العينة في الخلية بهدوء وتغطى الخلية سريعاً مع تشغيل ساعة الإيقاف لحساب الزمنt.

يعين حجم الهيدروجين المتصاعد بعد كل 5 دقائق وتوضع النتائج في جدول كالآتي:

حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة (V/A)	حجم الهيدروجين المتصاعد (V)	الزمن T

بعد مرور 70 دقيقة يسكب المحلول وتزال العينة من المحلول بهدوء ثم تغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون وتجفف، ويعين الزمن النهائي ($t\infty$) وهو الزمن الذي يتم عنده فصل العينة من المحلول، ثم توزن العينة بعد التأكد من جفافها وليكن الوزن بعد إجراء التجربة(W2) .

يحسب معدل تآكل العينة باستخدام طريقة قياس حجم الهيدروجين المتصاعد برسم العلاقة بين حجم الهيدروجين المتصاعد لكل وحدة مساحة كمحور صادي مع الزمن كمحور سيني، ومن ميل الخط المستقيم نحصل على معدل التآكل R بوحدات ml. -1 . cm-2. mint

يحسب معدل التآكل باستخدام طريقة الفقد في الوزن بوحدات gm. cm-2 . mint-1 باستخدام العلاقة:

$$R' = W1 - W2 / A \times t\infty$$

تعاد نفس خطوات التجربة ولكن عند درجات الحرارة المختلفة (40، 50 ،60)°م.

استنتجي العلاقة بين درجة الحرارة ومعدل التآكل.

التجربة التاسعة:

دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الألمونيوم في الوسط القاعدي في وجود وغياب 0.2 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد

تستخدم في هذه الدراسة خلية الإستقطاب الموضحة في الشكل (3), وهي عبارة عن دورق زجاجي مستدير متعدد الفتحات ذو سعة 500 مل, واستخدمت الفتحات المتعددة لإدخال القطب العامل working electrode والقطب الإضافي Auxillary electrode وذلك عبر وصلات زجاجية محكمة لإغلاق الزجاج المصنفر, وقد عزل القطب الإضافي بوضعه داخل أنبوبة مستقلة ومفصولة عن المحلول بواسطة قطع من الزجاج الملبّد glassSintered لضمان الفصل بين نواتج التفاعل لكل من المصعد والمهبط.

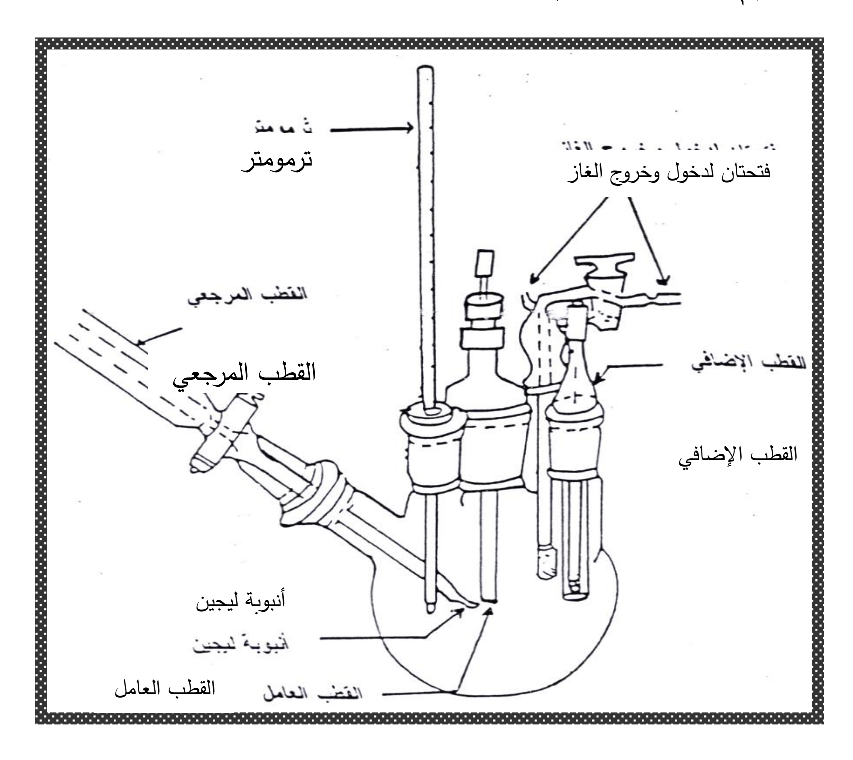
كما احتوت على فتحتين لدخول وخروج النيتروجين النقي وفتحة لإدخال أنبوبة ليجن, وسمحت هذه الترتيبات بالمرونة اللازمة لضبط أنبوبة ليجن الشعرية عن القطب المرجعي Reference electrode والذي ضبط بالنسبة للقطب تحت الدراسة.

ولإجراء قياسات الإستقطاب فإن المتطلبات الرئيسية لخلية الإستقطاب هي:

أن تكون الخلية محكمة الغلق.

تجنب وجود فتحات أو أجزاء مشحمة.

أن تسمح الخلية بضبط المصعد بحيث يمكنه أخذ الوضع المناسب له من أنبوبة ليجن, لأن وضعها قريباً جداً من القطب العامل يؤدي إلى حجب التيار عن القطب, أمّا إذا وُضعت أبعد من اللازم فقد تظهر مقاومة ملحوظة, أو نقص مفاجيء في الجهد IR يضاف إلى قيم جهود الاستقطاب المقاسة.



شكل (3) : الخلية المستخدمة في قياس الاستقطاب

أولاً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لمعدن الألمونيوم في محلول 2 مولارمن هيدروكسيدالصوديوم:

خطوات العمل:

تغسل الخلية جيدا وتملأ بحوالي 250 مل من محلول 2 مولار من هيدروكسيد الصوديوم المحضر بطريقة التخفيف.

يغسل قطب الألمونيوم ويصنفر باستخدام ورق صنفرة المتدرج من الأكثر خشونة إلى الأكثر نعومة في اتجاه دائري, ثم يغسل بالماء المقطرعدة مرات ثم بالأسيتون ثم يجفف بواسطة تيار من الهواء البارد, من ثم يُعيّن قطر القطب2r ومنه تحسب مساحة القطب.(A= Л r2 (cm2

يوضع القطب في خلية الإستقطاب وتوضع الخلية في مثبت لدرجة الحرارة عند 27 °م (أي درجة حرارة الغرفة), ثم يمرر تيار من غاز النيتروجين لمدة نصف ساعة , وفي هذه الأثناء توصل الخلية بالدائرة الكهربائية المكونة من مثبت الجهد والتيار وقطب الكالوميل القياسي .

تضبط قطبية مثبت الجهد عند القيمة 200- مللي فولت, ثم تُزاد تدريجياً في الاتجاه السالب (المهبطي) كل 20 مللي فولت وذلك بضبط زمن التغيير بحيث لا يتجاوز الثانية الواحدة وتؤخذ قراءة التيار المقابلة للجهد المثبت وتوضع النتائج في جدول كالتالي:

log i	كثافة التيار المقاس i	الجهد E

وبعد أخذ أكبر قدر من القراءات في الاتجاه السالب, يعاد ضبط قطبية مثبت الجهد عند 200- مللي فولت ثم تؤخذ القراءات في الإتجاه الموجب (المصعدي) كل 20 مللي فولت وتؤخذ قيمة التيار المقابلة لقيمة الجهد المثبت ثم توضع النتائج في جدول كما سبق.

ترسم العلاقة بين قيم E و log i المقاسة (حيث i= كثافة التيار= التيار/ المساحة) فنحصل على منحنيين أحدهما يمثل الإستقطاب المصعدي والآخر يمثل الإستقطاب المهبطي.

يرسم مماس للمنحنى المصعدي والمهبطي ثم يحسب ميل المماس للمنحنى في الإتجاه الموجب ويمثل ثابت تافل في الاتجاه المصعدي (ba), بينما ميل المماس في الاتجاه السالب يمثل ثابت تافل في الاتجاه المهبطي(bc).

ثانياً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الألمونيوم في الوسط القاعدي في وجود 3-10×2 مولار من مركب ثيوسمي كربازايد:

خطوات العمل:

يتم تحضير المحلول كما يلي:

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للقاعدة

$4 \times V = 2 \times 250$

$V = 2 \times 250 / 4 = 125$ ml

بعد التخفيف $M' \times V'$ = $M \times V$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1 \times V = 2 \times 10\text{-}3 \times 250$

$V = 2 \times 10\text{-}3 \times 250 / 0.1 = 5$ ml

حيث يضاف 125 مل من هيدروكسيد الصوديوم ذو تركيز 4 مولار إلى حوالي 100 مل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 250 مل ثم تضاف بالماصة 5 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة بواسطة الماء المقطر.

تكرر الخطوات السابقة المذكورة في الجزء الأول من التجربة وتعين قيمة ba' و bc' في وجود المثبط.

قارني بين قيم ثوابت تافل في وجود وغياب المثبط في الوسط القاعدي المدروس, فإذا كانت قيم ثوابت تافل في الحالتين متساوية تقريبا فإن عملية التثبيط تتم بدون تغيير في ميكانيكية التفاعل.

التجربة العاشرة:

دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الحديد في الوسط الحامضي في وجود وغياب 0.1 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد:

أولاً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لمعدن الحديد في محلول 0.5 مولار من حمض الكبريتيك:

خطوات العمل:

تغسل الخلية جيدا وتملأ بحوالي 250 مل من محلول 2 مولار من حمض H_2SO_4المحضر بطريقة التخفيف.

يغسل قطب الحديد ويصنفر باستخدام ورق صنفرة المتدرج من الأكثر خشونة إلى الأكثر نعومة في اتجاه دائري, ثم يغسل بالماء المقطر ثم بالأسيتون ثم يجفف بواسطة تيار من الهواء البارد, من ثم يُعيّن قطر القطب 2r ومنه تحسب مساحة القطب=

$A= \pi r^2 (cm^2)$

يوضع القطب في خلية الإستقطاب وتوضع الخلية في مثبت لدرجة الحرارة عند 27 °م (أي درجة حرارة الغرفة), ثم يمرر تيار من غاز النيتروجين لمدة نصف ساعة , وفي هذه الأثناء توصل الخلية بالدائرة الكهربائية المكونة من مثبت الجهد والتيار وقطب الكالوميل القياسي.

تضبط قطبية مثبت الجهد عند القيمة 200- مللي فولت, ثم تُزاد تدريجياً في الاتجاه السالب (المهبطي) كل 20 مللي فولت وذلك بضبط زمن التغيير بحيث لا يتجاوز الثانية الواحدة وتؤخذ قراءة التيار المقابلة للجهد المثبت وتوضع النتائج في جدول كالتالي:

log i	كثافة التيار المقاس i	الجهد E

وبعد أخذ أكبر قدر من القراءات في الاتجاه السالب, يعاد ضبط قطبية مثبت الجهد عند 200- مللي فولت ثم تؤخذ القراءات في الإتجاه الموجب (المصعدي) كل 20 مللي فولت وتؤخذ قيمة التيار المقابلة لقيمة الجهد المثبت ثم توضع النتائج في جدول كما سبق.

ترسم العلاقة بين قيم E و log i المقاسة (حيث i= كثافة التيار= التيار/ المساحة) فنحصل على منحنيين أحدهما يمثل الإستقطاب المصعدي والآخر يمثل الإستقطاب المهبطي.

يرسم مماس للمنحنى المصعدي والمهبطي ثم يحسب ميل المماس للمنحنى في الإتجاه الموجب ويمثل ثابت تافل في الاتجاه المصعدي (ba), بينما ميل المماس في الاتجاه السالب يمثل ثابت تافل في الاتجاه المهبطي(bc).

ثانياً- دراسة الإستقطاب المصعدي والمهبطي لقطب الحديد في الوسط الحامضي في وجود3-10×2 مولار من مركب ثيوسمي كربازايد:

خطوات العمل:

يحضر 100 مل من حمض الكبريتيك 2 مولار بطريقة التخفيف والمحتوي على-10×2 3 مولار من مركب ثيوسمي كاربازايد وتستخدم الطريقة التالية في التحضير:

بعد التخفيف $M' \times V' = M \times V$ قبل التخفيف للحمض

$4 \times V = 2 \times 250$

$V = 2 \times 250 / 4 = 125$ ml

بعد التخفيف $M' \times V' = M \times V$ قبل التخفيف للمثبط

$0.1 \times V = 2 \times 10\text{-}3 \times 250$

$V = 2 \times 10\text{-}3 \times 250 / 0.1 = 5$ ml

حيث يضاف 125مل من حمض الكبريتيك ذو تركيز 4 مولار إلى قليل من الماء المقطر في دورق قياسي سعته 250 مل ثم تضاف إليه 5 مل من المثبط ذو تركيز 0.1 مولار ثم يكمل للعلامة.

تكرر الخطوات السابقة المذكورة في الجزء الأول من التجربة وتعين قيمة ba' و bc' في وجود المثبط.

قارني بين قيم ثوابت تافل في وجود وغياب المثبط في الوسط القاعدي المدروس, فإذا كانت قيم ثوابت تافل في الحالتين متساوية تقريبا فإن عملية التثبيط تتم بدون تغيير في ميكانيكية التفاعل.

التجربة الحادية عشرة:

تعيين النحاس بطريقة الترسيب المهبطي عند تيار ثابت.

نظرية التجربة:

ترسيب النحاس من محاليل تحتوي على كل من حمض الكبريتيك وحمض النيتريك المخفف.

التفاعلات المتوقع حدوثها تحت هذه الظروف هي:

عند المهبط:

$$Cu^{+2} + 2e \rightarrow Cu$$

$$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$$

2- عند المصعد:

$$4OH^{-} \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$$

لذا فإن تركيز الحمض المستخدم كوسط لابد أن يكون كبيراً حتى يمكن ترسيب النحاس ترسيباً تاماً, وبمواصفات جيدة (تلافي تصاعد غاز الهيدروجين). كما أن إضافة حمض النيتريك تعطي أيون النترات الذي يعمل كمادة مانعة للإستقطاب المهبطي, حيث تتفاعل النترات مع أيونات الهيدروجين قبل تعادل الهيدروجين ويمنع تصاعده, وتحتاج هذه الخطوة إلى جهد أقل من الجهد اللازم لتصاعد غاز الهيدروجين. حيث يحدث التفاعل التالي:

$$NO_3^{-} + 10H^{+} + 8e \rightarrow NH_4^{+} + 3H_2O$$

حضري 100 مل من محلول كبريتات النحاسيك (1جم من كبريتات النحاس النقية ($CuSO_4.5H_2O$)

أضيفي بالترتيب 2 مل من حمض الكبريتيك المركز + 1 مل من حمض النيتريك المركز (سبق غليه أو إضافة قليل من اليوريا إلى الحمض المركز قبل الاستخدام للتخلص من أكسيد النيتروز الموجود عادة في حمض النيتريك)

أنقلي الخليط إلى بيكر سعته 150 مل الذي يمكن استخدامه كخلية تحليل.

نظفي الأقطاب بالتسخين في محلول يحتوي على (1مل نيتريك مركز: 1مل ماء) ثم اغسليها عدة مرات بالماء المقطر ثم أخيراً بالأسيتون لتجفيفها.

ضعي قطب المهبط في فرن لمدة تتراوح من 3-4 دقائق عند درجة 110°م ثم اتركيه في الهواء ليبرد لمدة دقائق (أو في مجفف) ثم عيني وزنه وليكن W1.

كوني خلية تحليل وتأكدي عند وضع الأقطاب أن يوضع المهبط في الطرف السالب من الخلية, والمصعد في الطرف الموجب للخلية مع استخدام مصدر للتيار (بطارية) لا تزيد قوتها عن 12 فولت.

تأكدي عند دوران قطب المصعد عدم وجود التماس بين القطبين عند التحريك.

اغمري الأقطاب داخل البيكر المحتوي على أيونات النحاسيك المراد ترسيبها مع التأكد من كون الأقطاب مغمورة داخل المحلول بشكل جيد (حوالي % 90منه).

اضبطي بسرعة الدوران للمصعد بحيث تكون عالية قليل بدون تطاير المحلول من خلية التحليل (البيكر).

اضبطي جهد الخلية عند قيمة للجهد من 3-4 فولت واضبطي المقاومة بحيث يكون التيار المار من 2-4 أمبير, ثم تابعي عملية الترسيب للنحاس حتى يختفي اللون الأزرق المميز لأيونات النحاسيك Cu+2 حيث تحتاج عملية الترسيب إلى زمن يساوي تقريبا ساعة.

خفضي قيمة التيار إلى 1 0.5 -أمبير, ثم اختبري تمام الترسيب بأخذ نقطة من المحلول ووضعها على زجاجة ساعة بها قليل من محلول مركز من يوديد البوتاسيوم مع نقطة نشا, في حالة تمام الترسيب وعدم وجود أيونات النحاسيك في الكشف يمكن اعتبار أن عملية ترسيب النحاس أصبحت كاملة.ثم أضيفي ماء مقطر بمقدار 0.5 سم واستمري في عملية التحليل الكهربي لمدة إضافية حوالي 15-20 دقيقة, ثم أوقفي دوران المصعد. بدون قطع التيار أزيلي ببطء البيكر المحتوي على المحلول بعد الترسيب بسحبه إلى أسفل أو برفع الأقطاب إلى الأعلى ومباشرة اغسلي الأقطاب بواسطة الماء المقطر عدة مرات بدون لمسه أو هزه وذلك باستخدام زجاجة الغسيل باسقاط الماء من أعلى المهبط إلى أسفله, ويجب أن يتم ذلك مباشرة حتى لا يحدث إدمصاص للأيونات على سطح الراسب وبعد ذلك يمكن فصل التيار الكهربي.

ضعي بهدوء المهبط داخل بيكر يحتوي على الماء المقطر لمدة0.5 دقيقة ثم ارفعيه واغسليه بالأسيتون النقي لتخليصه من بقايا الماء.

ضعي القطب داخل فرن حرارته 100-110 °م لمدة 3-4 دقائق واتركيه يبرد في مجفف لمدة 10 دقائق ثم عيني وزنه W2.

احسبي وزن النحاس المترسب (W2-W1) =W وعيني ما يلي:

كمية الكهرباء (Q) المستخدمة في ترسيب النحاس من المعادلة:

$96500\ W= eq.wt \times I \times t\ /$

حيث الوزن المكافيء للنحاس = الوزن الذري/2

عيني كفائة الترسيب:

CuSO4.5H2O Cu

الوزن الذري الوزن الجزيئي

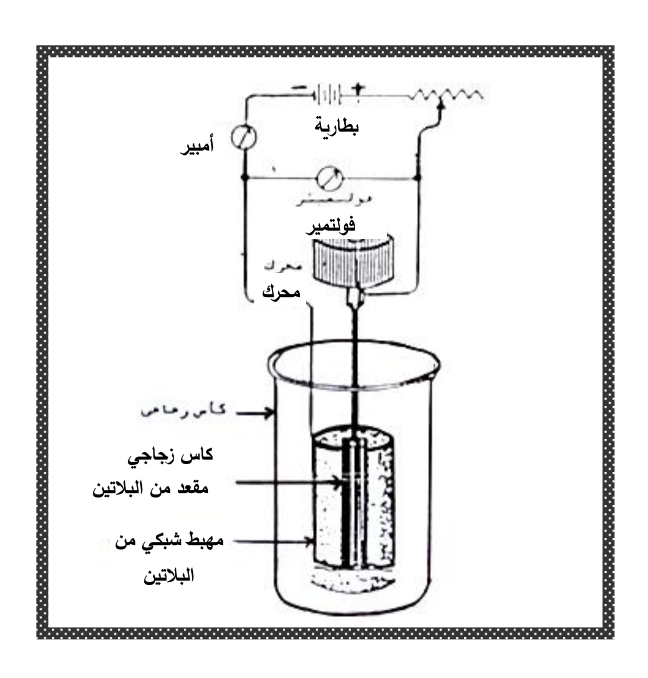
؟ الوزن المأخوذ

إذن وزن النحاس المترسب نظرياً(W')= (الوزن الذري للنحاس× الوزن المأخوذ)/الوزن الجزيئي لكبريتات النحاسيك.

وبذلك فإن كفاءة الترسيب = $(W'\ /W)\times 100$

للتأكد من وزن النحاس المترسب والذي سبق تعيينه في الخطوة (15) يتم إذابة النحاس الموجود على المهبط في محلول (1 مل حمض نيتريك: 1 مل ماء مقطر)

ثم يغسل بالماء المقطر ثم يغلى القطب الناتج لمدة 5-10 دقائق في محلول محضر حديثا مكون من (1 مل حمض نيتريك: 1 مل ماء مقطر) ثم يغسل مرة اخرى بالماء المقطر ثم بالأسيتون ويوضع في فرن درجة حرارته 100-110 °م لمدة 5 دقائق ويترك ليبرد ثم يعين وزن القطب النقي. قارني بين في الحالتين.



شكل (4) : جهاز الترسيب الكهربائي للفلزات

التجربة الثانية عشرة

الترسيب المصعدي للرصاص

يمكن تعيين معدن الرصاص كما يمكن تعيينه على المصعد على هيئة PbO_2 في وجود تركيز عالي من حمض النيتريك (10-15 مل حمض نيتريك المركز لكل 100 مل من المحلول).

وتعتبر إضافة 3-4 نقاط من حمض الكبريتيك المركز عامل مساعد لجعل الراسب أكثر التصاقا بالمصعد مما يقلل عملية فقد الراسب أثناء عملية التعيين, وحمض النيتريك المركز يعمل على أكسدة الرصاص PbII إلى PbIII الذي يتحول إلى الأكسيد المائي ($PbO_2.X\ H_2O$) على المصعد, وفي نفس الوقت فإن حمض النيتريك المضاف يزود المحلول بأيونات النترات التي تقوم بعمل مادة مانعة للإستقطاب المهبطي حيث يحدث التفاعل:

$$NO_3^- + 10H^+ + 8e \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O$$

وهذا التفاعل يحدث عند جهد منخفض نسبياً حيث يكون غير كافي لترسيب معدن الرصاص مهبطياً.

ونظراً لصعوبة إزالة الماء من الراسب المتكون بالتسخين وبالتالي تحديد كمية الماء المتكونة مع الأكسيد مما يؤدي إلى حدوث خطأ في تعيين الرصاص, لذا فإن الراسب المتكون على سطح القطب يذاب كمياً في زيادة من حمض الأكساليك ثم تعاير الكمية المتبقية من الحمض بواسطة محلول قياسي من برمنجنات البوتاسيوم.

خطوات العمل:

اذيبي حوالي 0.1 جم من نترات الرصاص في حوالي 100 مل من الماء المقطر, ثم أضيفي 15 مل من حمض النيتريكالمركز الخالي من حمض النيتروز (يغلى حمض النيتريك المركز مع قليل من اليوريا لطرد NO) ثم ضعيه في بيكر سعته 200 مل.

سخني المصعد النظيف والذي يكون على شكل شبكي عند درجة 120°م في فرن كهربائي لمدة 20- 30 دقيقة, ثم اتركيه يبرد في مجفف عند درجة حرارة الغرفة, ثم ضعيه في البيكر المحتوي على المحلول.

كوني خلية التحليل شكل (5) ثم صلي الأقطاب بحيث يوصل المصعد بالطرف الموجب للخلية و أضبطي الجهد عند 2 فولت مبتدئة بتيار 1.5 أمبير مع رفع التيار تدريجياً إلى 5 أمبير وبذلك يكن إتمام عملية الترسيب لكاملة لثاني أكسيد الرصاص PbO2 خلال 6-8 دقائق.

للتأكد من تمام الترسيب, انتظري حوالي 15 دقيقة, عند عدم حدوث تعتيم للمصعد فإن ذلك مؤشر على تمام ترسيب الرصاص.

عند حدوث الترسيب التام, اسحبي البيكر المحتوي على المحلول بدون قطع التيار الكهربي, أو بدلاً من ذلك ارفعي القطب عن المحلول أيضاً بدون قطع التيار الكهربي مع غسل القطب بالماء المقطر بهدوء بواسطة زجاجة الغسيل ثم اقطعي التيار.

اغسلي القطب بالأسيتون النقي ثم ضعيه في فرن درجة حرارته 120 °م لمدة 20- 30 دقيقة ثم برديه في مجفف لمدة 5- 20 دقيقة وعيني وزن الراسب(وزن الرصاص عمليا =W).

عيني نسبة ترسيب الرصاص كما يلي:

حيث معامل تحويل الرصاص يساوي 0.864 , كما يحسب وزن الرصاص نظرياً W′ بالعلاقة:

Pb(NO3)2Pb

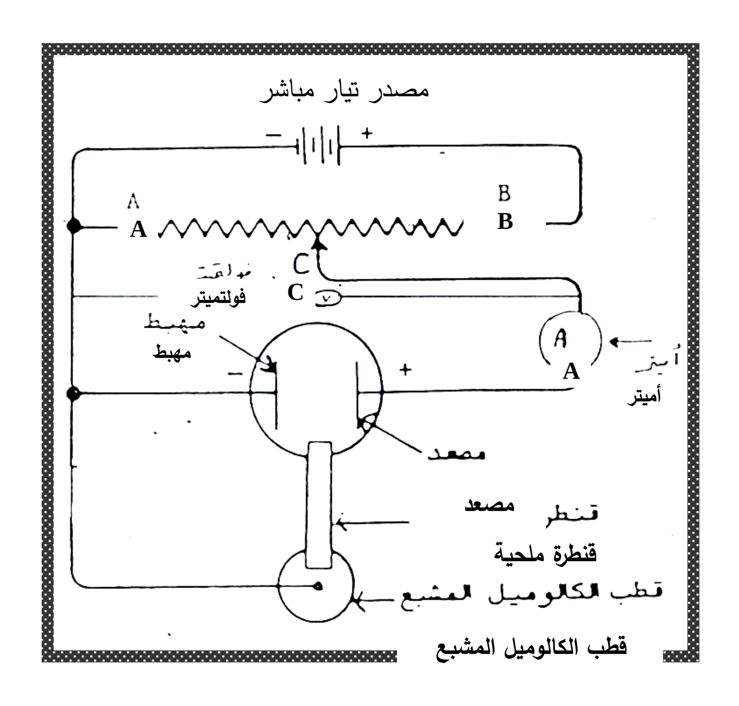
الوزن الذري   الوزن الجزيئي

0.1؟

الوزن الجزيئي / (الوزن الذري× 0.1) =W′

النسبة المئوية للترسيب= (W′/W) ×100

للتأكد من دقة النتائج يذاب الراسب المتكون على سطح المصعد بغمره في زيادة من محلول قياسي من حمض الأكساليك ثم معايرة الزيادة بواسطة محلول من برمنجنات البوتاسيوم القياسية في وجود حمض الكبريتيك 2 ع والتسخين.



شكل (5) : خلية التحليل الكهربائي لترسيب الرصاص مصعدياً

التجربة الثالثة عشر:

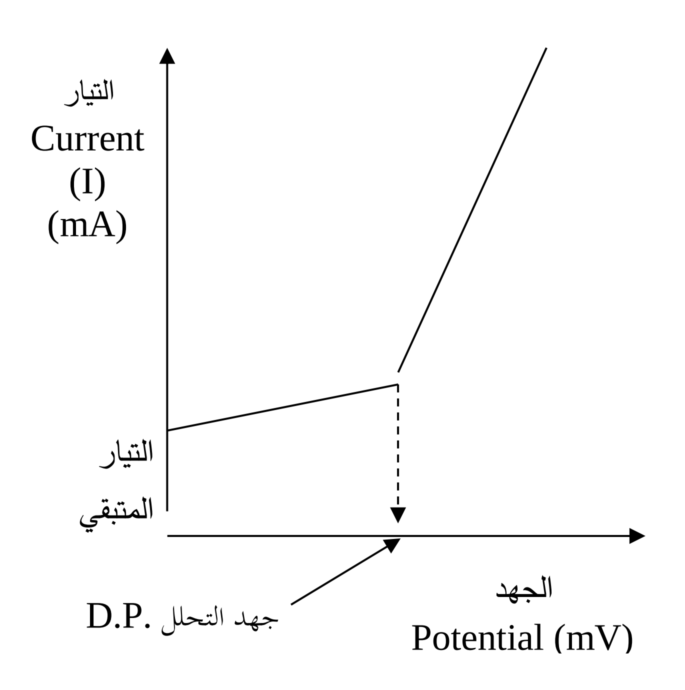
جهد التحلل Decomposition Potential

يعرف جهد التحلل لمحلول ما بأنه " أقل قيمة للجهد الخارجي الموصل بين القطبين اللازم لحدوث عملية تحلل كهربي مستمر للمحلول الإلكتروليتي بالخلية".

والطريقة الشائعة لتحديد جهد التحلل هي بغمر قطبين غير قابلين للتآكل مثل قطبين من البلاتين في المحلول ، و يوصل هذان القطبان بمقاومة متغيرة(R) و بطارية (X) حيث يمكن زيادة قيمة القوة الدافعة الكهربية (ق.د.ك.) تدريجياً و يقاس التيار المار بواسطة الأميتر(A) ، بينما يقاس الجهد بين القطبين الناتج عن مرور التيار بواسطة فولتميتر (V) .

فإذا استخدم محلول مخفف مثلا من حمض كبريتيك كمحلول إلكتروليتي ، فإن بتغييرالجهد يلاحظ مرور تيار لحظي له قيمة بسيطة لا يلبث أن يتلاشى.

بزيادة قيمة ق.د.ك. باستخدام المزلاق على طول المقاومة فإن قيمة التيار الناتجة تزداد ببطء شديد في البداية ، و فجأة و عند قيمة ق.د.ك. معينة يحدث ارتفاع مفاجئ في قيمة التيار المار و في هذه اللحظة يبدأ ظهور فقاعات علي سطحي القطبين أي يحدث التحلل الكهربائي.بعد ذلك عند زيادة قيمة ق.د.ك. أي زيادة بسيطة تكون الزيادة المقابلة في قيمة التيار كبيرة وواضحة . ويمثل الشكل (6) العلاقة بين الجهد و التيار .



شكل: (**6**)

ويعرف الجهد الذي يحدث عند الارتفاع المفاجئ في قيمة التيار" بجهد التحلل" (D.P.) كما يطلق على الجزء من التيار الذي يسبق حدوث التحلل بالتيار المتـبقي أو التيار المحدود عند ظروف معينة، وتعتمد قيمته على سرعة إزالة المـواد النشطة كهـربياً من على سطـحي الأقطاب، فكلما زادت سرعة إزالتهما كلما ارتفعت قيمة التيار المتبقي.

وفي حالة استخـدم حمض الكبريتيك فإن الأصناف النشطة كهربياً التي سوف تتصاعد على الأقطاب هي غاز الأكسجين على المصعد وغاز الهيدروجين على المهبط و يمكن كتابة معادلة الأقطاب كما يلي :

عند المهبط $2H^+ + 2e \longrightarrow H_2 \quad V=0.0$

عند المصعد $4OH^- \longrightarrow 2H_2O + O_2 + 4e \quad V= -1.23$

الأدوات والمحاليل :

بطارية (X) (6 فولت).

مقاومة متغيرة (R).

فولتا ميتر (V). 4- أميتر(A).

5- كأس سعة 100 مل به قطبين من البلاتين أو الكربون .

محاليل الدراسة:

أ- محلول 0.1ع كبريتات النحاس.

ب- محلول 0.1ع هيدروكسيد الصوديوم.

ج- محلول 0.1ع حمض الكبريتيك .

د- محلول 0.1ع كبريتات الخارصين.

خطوات العمل:

يثبت مصدر الجهد عند 6 فولت.

يتم توصيل الدائرة كما فيالشكل(7).

يغمر القطبان في المحلول المراد حساب جهد التحلل له

[المحلول(أ)أو(ب) أو(ج) أو (د)]

تدون أول قراءة للفولتاميتر و الأميتر قبل تحريك المزلاق .

يحرك مزلاق(E F) و يتم اخذ عدة قراءات أثناء التحريك لكل من الأميتروالفولتاميتر.

تدون النتائج في جدول التالي:

الجهد (mV)								
التيار(mA)								

ترسم العلاقـة بين التيار والجهد ومنها تحسب قيمة جهد التحلل للمحلول المستخدم.

النتائج:

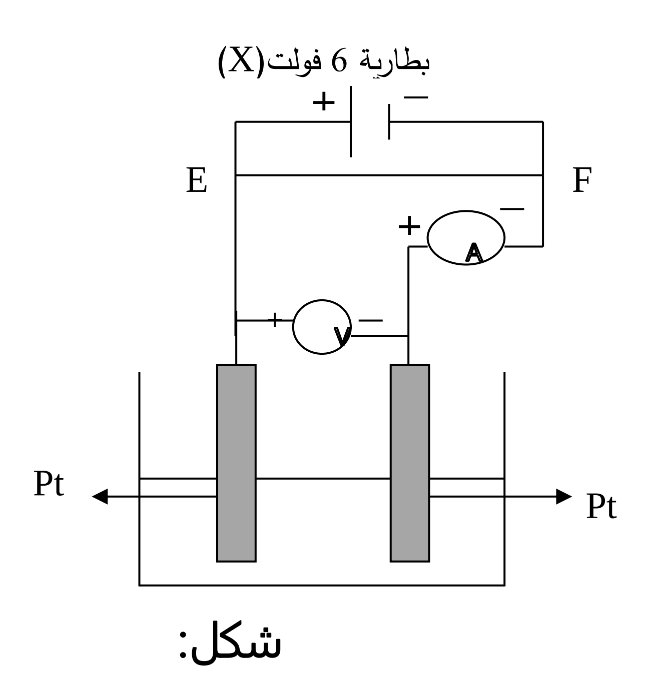
أ - جهد التحلل لكـبريتات النحـاس =فولت

ب - جهد التحلل لهيدروكسيد الصوديوم = فولت

ج - جهد التحلل لحمـض الكبريـتـيك = فولت

د - جهد التحلل لكبريتات الخارصين = فولت





شكل:

الفصل التاسع

المدار في الكيمياء الكهربائية

الكيمياء الكهربية: دراسة التغيرات الكيميائية التى تحدث تحت تأثير الظواهر الكهربية.

التحليل الكهربي: هو تفكك المادة نتيجة لمرور الكهرباء خلالها.

الأكسدة : زيادة الشحنة الموجبة أى فقدان الإلكترونات.

الاختزال : هو نقصان الشحنة الموجبة أى اكتساب الإلكترونات.

عدد الأكسدة : هو عدد الشحنة السالبة أو الموجبة التى يفترض أن تحملها ذرة العنصر فى مركب ما.

العامل المؤكسد: هو المادة التى تكتسب إلكترون أو أكثر أى ينقص عدد تأكسدها ويتم اختزالها

العامل المختزل: هوا لمادة التى تفقد الإلكترون أو أكثر أى يزداد عدد تأكسدها ويتم تأكسدها.

قواعد حساب أعداد التأكسد:

عدد الأكسدة للعنصر الحر يساوى صفر0 مثلCl_2 \ \ S \ Na أو H_2

عدد الأكسدة للأيون أحادى الذرة يساوى الشحنة التى يحملها الأيون مثل

(3-)Al3+ ، (2-)S2+ ، (1+)\Na+

المجموع الجبرى للأعداد تأكسد لذراتالعناصر فى الجزىء يساوى صفر0

مجموع أعداد تأكسد الذرات فى أيون متعدد الذرات يساوى التى يجملها الأيون كماً ونوعاً.

عدد الأكسدة للأكسجين فى كل مركباته (-2) ، ما فى حالة البيروكسيدات مثل H2O2 وNa2O2 (-1) وفى المركب OF2 =(+2)

عدد الأكسدة للهيدروجين فى كل مركباته يساوى (+1) ما عدا فى هيدريدات الفلزات مثل NaH ، CaH2 يساوى (-1)

عدد الأكسدة لمجموعة الإفلاء (المجموعة الأولى) يساوى (+1) في جميع مركباتها.

عدد الأكسدة لمجموعة القلويات الأرضية (المجموعة الثانية) (+2) فى جميع مركباتها.

عدد الأكسدة للهالوجينات (المجموعة السابعة) فى مركباتها الثنائية هو (-1).

عدد الأكسدة للكبريت فى مركباته الثنائية مثل H2S ، CuS (-2) ماعدا مركباته مع الأكسجين والفلزر.

عند ايجاد عنصرين لافلزين فإن عدد الأكسدة للعنصر الأكثر سالبية يكون سالباً ومساوياً للعدد الشحنات التى يحملها العنصر أحادى الذرة0مثلاً في المركب SO2 عدد تأكسد الأكسجين (-2) وعدد تأكسد الكبريت (+4)أ

أمثلـة محلولة:

أحسب عدد تأكسد اليود فى كل من:

أ) KIO4 ب) KIO3

الحــل

س + 1 + 4(-2) = 0

س = +7

ب- عدد الإلكترونات التى تحررت ؟ [2310×6.2]

ج- عدد المولات المترسبة من كل عنصر ؟ [0.01 ، 0.005 ، 0.003]

د- كتلة الفضة المترسبة ؟ [1.08]

(2) ترسب 0.108 جم من الفضة عند مهبط خلية للتحليل الكهربى عند مرور تيار مباشر شدته 1.5 أمبير فى محلول نترات الفضة.

أ- أكتب معادلة أيونية توضح التفاعل الذى تمّ عند المهبط ؟

ب- احسب كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [96.5]

جـ- احسب الزمن اللازم لمرور هذه الكمية من الكهرباء ؟ [64.3]

(3) حلل محلول مائي لكلوريد الصوديوم كهربياً بتيار مباشر لمدة 10 دقائق.

أ- ما هى الأيونات الموجودة فى المحلول ؟

ب- ماهى المادة المتحررة عند المهبط ؟

جـ- احسب حجم محلول بالسم3 الذى تركيزه 0.5 م اللازم لمعادلة المحلول الناتج بعد انتهاء التحليل؟ [40]

(4) خلية فرق جهدها 2.1 فولت مصممة من أقطاب النحاس ذى الجهد +0.34 فولت والألمنيوم. احسب جهد الألمنيوم ؟ [-1.76]

(5) تمّ إمرار تيار كهربى مباشر قدره 0.3 أمبير لمدة 40 دقيقة فى 30 سم3 من محلول NiCl3 تركيزه 0.35 م 0

أ- اكتب معادلة أيونية توضح تأين NiCl3 فى المحلول ؟

ب- احسب كمية الكهرباء التى مرت بالفاراداى ؟ [0.007]

جـ- كم عدد مولات Ni المترسبة عند المهبط ؟ [0.0035]

د- كم عدد مولات Cl2 المتحررة عند المصعد؟ [0.0035]

(6) مر تيار شدته 10 أمبير فى محلول المركب (XY) لمدة 10 دقائق فكان القطبان من نفس العنصر(X)، إذا كانت الكتلة الذرية لـX 96.5 وتكافؤه 3 ، احسب كتلة X المترسبة؟

(7) مر تيار كهربى مباشر فى محلولي المركبين (ZF) و(WX) فى خليتين موصلتين على التوالى ، فترسب عند المهبط 0.15 جم من العنصر (Z) و0.25 جم من العنصر (W). احسب مكافئ (Z) إذا كان مكافئ (W) يساوى 45 ؟

(8) فولتاميتر نحاسى تم فيه تيار شدته 10 أمبير لمدة 30 دقيقة0 احسب متوسط سمك طبقة الناس المترسب على المهبط إذا كانت المساحة المغمورة من 300 سم2 والمكافيء الكهروكيميائى للنحاس 0.00033 حم/كولوم وكثافة النحاس 9حم/سم3 عند الظروف القياسية؟ [0.1782]

(9) فى عملية طلاء بالكروم تمّ ترسيب 0.52 جم من الكروم عند المهبط ، احسب.

أ- كمية الكهرباء بالكولوم اللازمة لترسيب الكروم ؟ [1930]

ب- عدد مولات الإلكترونات المتحررة ؟ [0.002]

جـ- عدد الإلكترونات المتحررة ؟ [2210×1.2]

د- الزمن اللازم لترسيب هذه الكمية من الكروم إذا كانت شدة التيار 1.5 أمبير؟

[1286.7]

(10) أ- جد عدد تأكسد العنصر الذى تحته خط فيما يلى :

KMnO4 ، CH2O ، MoO4 ، K2PtCl6 ، H3AsO4

ب- جد عدد تأكسد العنصر الذى تحته خط فى كل من الأيونات التالية:

[Cr2O7]2-، [ClO4]- ، [FeCN)6]4- ،[As2O3]2 -

(11) مرر 0.02 فارادای من الكهرباء فى محلول حمض الكبرتيك المخفف باستعمال فطبين من البلاتين.

أ- اعط اسماء الغازات الناتجة والأقطاب الناتجة عندها ؟

ب- احسب عدد المولات الناتجة من كل غاز ؟ [0.01، 0.005]

جـ- احسب الزمن المطلوب لإمرار 0.02 فرادای بتيار قدره 2 أمبير؟[965]

(12) تيار مباشر مقداره 0.81 أمبير يرسب 0.26 جم من العنصر X (كتلته الذرية 52) عند المهبط ، عندما مرّ خلال محلول كبريتات X لمدة 30 دقيقة0

أ- ما نوع الشحنة التى يحملها العنصر X ؟

ب- احسب القيمة العددية لشحنة العنصرX ؟

جـ- اكتب معادلة لتفاعل المهبط ؟

د- اكتب الصيغة الكيميائية لكبريتات العنصر X ؟

(13) عندما مررت نفس الكمية من الكهرباء خلال خليتين مناسبتين تحررت 9.2 جم من الصوديوم فى الخلية الأولى ، فكم جراماً من الألمونيوم تتحرر فى الخلية الأخرى ؟

[10.8]

(14) يتطلب محرك جهاز تشغيل محرك سيارة سريان تيار كهربى مقداره 193 أمبير لمدة 1.2 ثانية ويستهلك الجهاز هذه الطاقة من مركم للرصاص يتألف من 6 خلايا موصلة على التوالى فإذا كان تفاعل المصعد هو

$Pb + HSO4 \longrightarrow PbSO4 + H^+ + 2e^-$

فما هى كتلة الرصاص التى تستهلك عند تشغيل المحرك

(Pb =207)؟ [1.49]

(15) مرّ تيار مقداره 1.5 أمبير لمدة 30 دقيقة خلال محلول فلز ثلاثى التكافؤ ، فترسب 1.08 جم من الفلز على المهبط. احسب:

أ- كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [270]

ب- الكتلة الذرية للفلز ؟ [115.8]

(16) مرر تيار مباشر مقداره 2 أمبير لمدة 15 دقيقة خلال محلول من أملاح فلز كتلته الذرية 193 مترسب 1.2 جم من الفلز عند المهبط. احسب:

أ- كمية الكهرباء التى مرت بالكولوم ؟ [1800]

ب- الشحنة الكهربية لأيون الفلز ؟ [3]

(17) ثلاث خلايا تحوى الأولى $AgNO_3$ والثانية $CuSO_4$ والثالثة $Al_2(SO_4)$ مرر خلال الدائرة تيار كهربى مباشر مقداره 0.5 أمبير لمدة 32 دقيقة و10 ثوانى. احسب

أ- كمية الكهرباء التى مرت بالفرداى ؟ [965]

ب- عدد مولات الإلكترونات التى تحررت؟ [0.01]

الحصول على الطاقة الكهربية

من تفاعلات الأكسدة والاختزال

الخلية الكهروكيميائية :

تتكون من فلزين كل مغمور فى محلول لأحد أملاحه، ويصل بينهما حسر ملحى.

المصعد : هو القطب الذى تحدث فيه عملية الأكسدة.

المهبط : هو القطب الذى تحدث فيه عملية الاختزال.

مثال : خلية خارصين / نحاس

(1) ما هى شدة التيار اللازم لتحرير مول من الذهب ثلاثى التكافؤ فى عملية تحليل كهربى

خلال ومن قدره 16 ساعة و5 دقائق ؟

الحـــل

Au3+ + 3e ⟶ Au

1 فراداى يحرر 1 مول الكترونات

3 فراداى تحرر 3 مول الكترونات (مول واجد من الذهب)

كمية الكهرباء ك = 3×96500 كولوم

الزمن ن = (16×60 + 5)×60 ثانية

ن = (960 + 5)×60 = 965×60 ث ت = ك ن

ت = 96500×3 = 5 أمبير965×60

التفاعل الكلى ⟶ CuZn2+ + Zn + Cu2+

1- اتجاه التيار فى الدائرة الخارجية من الفطب الموجب إلى القطب السالب واتجاهه فى الدائرة الداخلية من الفطب السالب إلى القطب الموجب.

2- اتجاه التيار الإلكترونى فى الدائرة الخارجية من الفطب السالب الى القطب الموجب واتجاهه فى الدائرة الداخلية من القطب الموجب الى القطب السالب.

جهد القطب: هو قابلية مادة القطب للتأكسد أو الإختزال أى اكتساب أو فقدان الإلكترونات.

جهد القطب الأساسى: هو حهد القطب عند الظروف القياسية وهى درجة حرارة 25ْم

وتركيز المحلزل مول/دسم3 وضغط جوى واحد.

قطب الهيدروجين الأساسى: يتكون من قطعة من البلاتين مغمورة فى محلول من HCl

تركيزه مول/دسم3 محاطاً سطحها بغاز الهيدروجين تحت

ضغط يساوى واحد ضغط جوى

جهد الهيدروجين الأساسى = صفر

فرق الجهد الأساسى للخلية: قدرة الخلية على القيام بجهد كهربى عند الظروف القياسية.

جهد الخلية = جهد المهبط (+) -ـ جهد المصعد (-ـ)

بعض الحقائق عن السلسلة الكهروكيميائية:

العناصر التى فى أول السلسلة عوامل مختزلة قوية والعناصر التى فى آخرها عوامل مؤكسدة قوية.

الفلزات فى أعلى السلسلة أكثر نشاطاً من التى تليها.

كلما كان البعد بين العنصرين كبيراً ازداد ثبات المركب الناتج من اتحادهما.

$NaCl \longrightarrow Na + Cl$

الفلزات التى تقع فوق الهيدروجين تزيحه من الأحماض

$Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$

الفلزات التى تقع أعلى السلسلة تزيح التى تليها فى الترتيب من مركباتها

$ZnSO_4 + CuZn + H_2SO_4 \longrightarrow$

يمكن تكوين خلية كهربية من كل عنصرين يكون فرق الجهد بينهما مناسباً بحيث

يصبح العنصر ذو الجهد الآعلى مهبطاً (+) والعنصر ذو الجهد الأقل مصعداً (-)

(1) مثال محلول:

خلية جهدها 1.896 فولت تتكون من البزموت ذى الحهد 0.226 فولت والآلمونيوم.

جــد:

التفاعلات عند كل قطب ؟

العامل المؤكسد والعامل المختزل ؟

جهد الألمنيوم ؟

الحـــل

(1) المصعد (-) $Al^{3+} + 3e \; Al$ $\longrightarrow$

المهبط (+) $Bi^{3+} + 3e \; BI$ $\longrightarrow$

التفاعل الكلى $Al^{3+} + BiAl + BI^{3+}$ $\longrightarrow$

العامل المؤكسد هو BI^{3+} العامل المختزل هو Al

(3) جهد الخلية = جهد المهبط(-) ـ جهد المصعد (+)

1.896 = 0.226 ـ جهد الألمونيوم

جهد الألمونيوم = 0.226 ـ 1.896 = -1.67 فولت:

المكافئ الكهروكيميائى: هو كتلة المادة التى تنتجها كمية من الكهرباء مقدارها كولوم واحد.

مكافئ العنصر = الكتلة الذرية

التكافؤ

الفراداى : كمية الكهرباء التى تنتج كتلة مكافئة واحدة من المادة.

الفراداى = 96500 كولوم

و = ت × ن × ذ

96500 ف

و ≡ كتلة العنصر الناتجة بالجم

ك ≡ كمية الكهرباء بالفرادى

ت ≡ شدة التيار بالأمبير

ن ≡ الزمن بالثانية

هـ ≡ المكافئ الكهروكيميائى بالجم/كولوم

ذ ≡ الكتلة الذرية

ف ≡ التكافؤ

(2) فولتامتر نحاس متصل بفولتامتر فضة وعند إمرار كمية معينة من الكهرباء ترسب 0.159 جم من النحاس 0 فما كتلة الفضة المترسبة ، علماً بأن مكافئ النحاس 31.8 ومكافئ الفضة 108 ؟

الحــــل

كتلة الفضة= كتلة النخاس

مكافئ الفضة مكافئ النحاس

كتلة الفضة = 0.159

108 31.8

كتلة الفضة المترسبة = 108×0.159 = 0.54 حم

31.8

إذا كان المكافئ الكهروكيميائى للفضة يساوى 0.00112 حم/كولوم. احسب كتلة الفضة المترسبة بإمرار تيار مباشر قدره 0.5 أمبير لمدة ساعة ؟

الحـــل

و =ت × ن × هـ

= $0.5\times 60\times 60\times 0.00112$ = 2.016 جم

تحليل محلول حمض الكبريتيك المخفف:

الأيونات في المحلول $SO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow H_2SO_4$

$OH^- + H^+ \rightarrow H_2O$

المهبط: $H^+ + e \rightarrow H$

$H + H \rightarrow H_2$

المصعد: OH^- ، SO_4^{2-}

تتعادل مجموعة الهيدروكسيل حسب الوضع في السلسلة

$OH^- + e \rightarrow OH$

$OH + OH \rightarrow H_2O + O$

$O + O \rightarrow O_2$

النتيجة: يتكون حجمان من غاز الهيدروجين عند المهبط وحجم واحد من الأكسجين عند المصعد، وهذا يعادل تحلل الماء فقط.

الفوائد العملية للتحليل الكهربى:

1- تنقية الفلزات : يكون المهبط من الفلز المراد تنقيته والمصعد من خام الفلز المراد تنقيته والإلكتروليت من أملاح نفس الفلز.

2- استخلاص بعض الفلزات: بنفس طريقة التنقية.

3- الطلاء بالكهرباء: يكون المهبط من الفلز المراد طلاءه والمصعد من الفلز المراد الطلاء به والإلكتروليت من أملاح الفلز المراد الطلاء به.

قانونا فاراداى للتحليل الكهربى:

القانون الأول:

[كتلة المادة الناتجة أثناء التحليل الكهربى تتناسب طردياً مع كمية الكهرباء التى تمر فى المحلول]

كمية الكهرباء = شدة التيار × الزمن

ك = ت × ن

الكولوم: هو كمية الكهرباء التى تمر خلال مخلول عندما يمر تيار شدته واحد أمبير لمدة ثانية واحدة.

القانون الثانى:

[كتل المواد الناتجة أثناء التحليل الكهربى بنفس كمية الكهرباء تتناسب تناسناً طردياً مع كلتها المكافئة]

كتلة (أ) =مكافئ (أ)

كتلة(ب)مكافئ(ب)

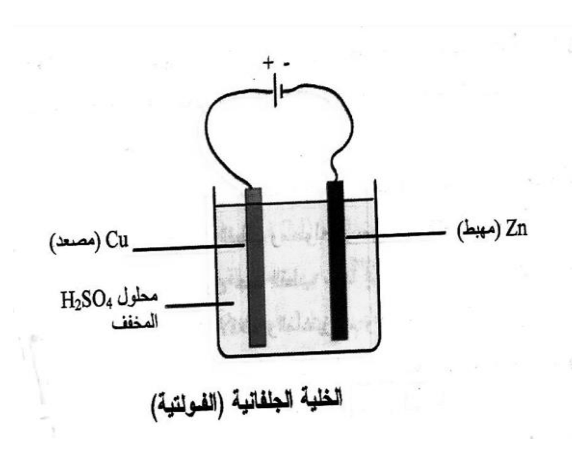
الخلايا الكهربية

(أ) الخلايا الأولية: تنتج الطاقة مباشرة من التغير الكيميائى ويتم استبدال المواد بعد استهلاك ما بها من ظاقة.

مثال: الخلية البسيطة (خلية فولتا)

المصعد(+) $Zn \xrightarrow{\text{أكسدة}} Zn^{2+} + 2e$

المهبط(-) $2H^{+} + 2e \xrightarrow{\text{اختزال}} H_2$



الخلية الجلفانية (الفولتية)

التفاعل الكلى $Zn2Zn + 2H++ + H2$

عيوب الخلية البسيطة:

1- الاستقطاب: هو تراكم غاز الهيدروجين حول لوح النحاس ويشكل عازلاً مما يؤدى إلى توقف التيار الكهربى.

علاجه: أ- سحب لوح النحاس ومسحه بفرشاه جافة ثمّ إعادته.

ب- كيميائياً: باضافة مؤكسد قوى مثل ثانى اكسيد المنجنيز ليؤكسد الهيدروجين إلى الماء.

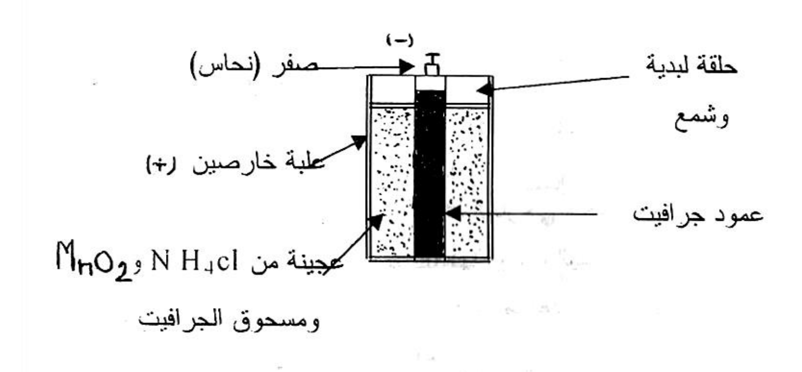
$$H_2 + Mn_2O_3 + H_2O \quad 2MnO_2$$

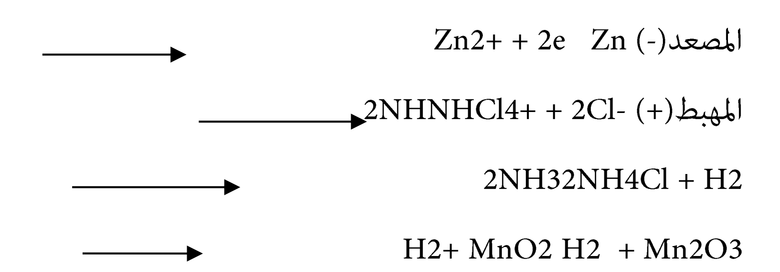
2- التفاعل الموضعى: هو التفاعل بين لوح الخارصين والشوائب الموجودة فيه والتى تعمل كأقطاب تتجه إليها الإلكترونات مم يمنع سريان التيار إلى الموصل الخارجى.

علاجه : ملقمة الخارصين بالزئيق.

3- تخوى سوائل ويصعب نقلها من مكان إلى آخر.

خلية لكلانشية الجافة





المصعد(-) Zn2+ + 2e   Zn

المهبط(+) -2NHNHCl4+ + 2Cl

2NH32NH4Cl + H2

H2+ MnO2 H2 + Mn2O3

(ب) الخلايا: تتميز بأنها خلايا منعكسة أى يمكن إعادة مكوناتها المستنفدة إلى حالتها الأولى بشحنها.

مثال : المركم الرصاصي:

يتكون من عدد من الخلايا يمثل المهبط (+) تانى أكسيد الرصاص ويمثل المصعد(-) فلو الرصاص والإلكتروليت هو حمض الكبريتيك

كثافته 1.25 جم/سم3

(أ) التفريغ:

المصعد (-) $PbSO_4 + 2e \longrightarrow Pb + SO_4^{2-}$

المهبط(+) $PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e \longrightarrow PbSO_4 + 2H_2O$

التفاعل الكلى $Pb+PbO_2+2SO_4^{2-} + 4H^+ \longrightarrow 2PbSO_4+2H_2O$

(1) تحليل حمض الهيدروكلوريك المركز :

الأيونات فى المحلول $HCl \longrightarrow H^+ + Cl^-$

$H_2O \longrightarrow H^+ + OH^-$

المهبط (-) $H^+ + e \longrightarrow H$

$H + H \longrightarrow H_2$

المصعد (+) OH^- ، Cl^-

يتعادل أيون الكلوريد فقط حسب التركيز

$Cl - e \longrightarrow Cl$

$Cl + Cl \longrightarrow Cl_2$

النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الهيدروجين عند المهبط وحجم واحد من غاز الكلور عند المصعد

(2) تحليل محلول ملح الطعام :

الأيونات فى المحلول Na+NaCl + Cl-

H+ + OH-H2O ⟶

المهبط(+) : H+، Na+

يختزل أيون الهيدروجين فقط حسب الوضع فى السلسلة.

HH+ + e ⟶

H2H + H ⟶

المصعد (-) OH-،Cl-

يتعادل أيون الكلوريد فقط لتركيزه الأعلى

Cl + eCL- ⟶

Cl2Cl + Cl ⟶

النتيجة : يتكون حجم واحد من غاز الكلور وحجم واحد الهيدروجين ويصبح المحلول قلوياً لتكون هيدروكسيد الصوديوم.

NaOHNa+ + OH ⟶

الفصل العاشر

الغـازات

ضغط الغاز:

القوة التي يبذلها الغاز لكل وحدة مساحة من سطح الإناء الموضوع فيه، ويقاس بوحدة الباسكال (Pa)

قوانين الغازات

قانون بويل Boyle :

"عند ثبوت درجة الحرارة يتناسب حجم كمية معينة من الغاز تناسبا عكسيا مع الضغط"

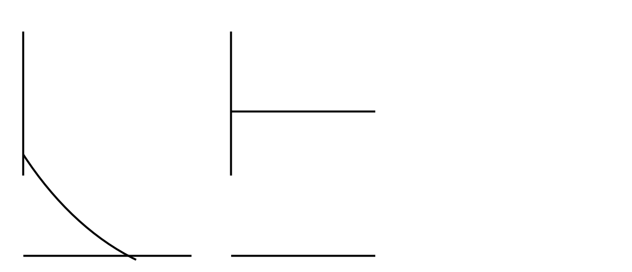
$1\ \alpha V/ P$

ثابت = PV أو $V=$ ثابت/ P

ثابت = $P1\ V1 = P2\ V2$

أيزوثيرمات isotherms منحنيات العمليات التي تتم عند درجة حرارة ثابتة.

P PV



PV

الغازات تخضع لقانون بويل عند الضغوط المنخفضة فقط.

علاقة تناسب عكسية مماثلة بين كمية الغاز وعدد مولاته عند ثبوت الضغط والحجم

$1 \alpha T / n$:

T. n = ثابت أو n / ثابت =T

قانون شارلز – غاي لوساك

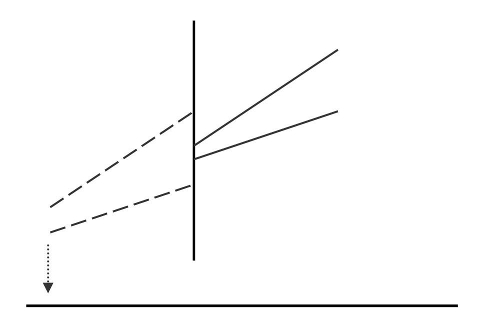
Charls - Gay Lussac

"عند ثبوت الضغط يتغير حجم عينة من غاز ما بصورة طردية مع درجة الحرارة المطلقة"

ثابت V / T=أو $T \alpha V$

ثابت= V1 / T1 = V2 / T2

لا يوجد غاز تصل درجة حرارته قريبا من -273.15 ºC حتى يتحول إلى سائل ثم جسم صلب.



V

°C t ,0.0   - 273.15

في مقياس كلفن لا توجد قيم سالبة ودرجة الصفر المطلق تمثل أقل درجة ممكنة لدرجة الحرارة.

علاقة Amonton

علاقة تناسب طردية مماثلة بين ضغط الغاز ودرجة الحرارة المطلقة عند ثبوت الحجم

:   ثابت = P / T أو $T \alpha P$

ثابت= $P1/T1 = P2/T2$

قانون افوجادرو Avogadro

الحجوم المتساوية منالغازات المختلفة تحتوي على نفس العدد من الجزيئات عند قياسها تحت نفس الظروف من الضغط ودرجة الحرارة، حجم الغاز يتناسب طردا مع كمية الغاز عند ثبوت درجة الحرارة والضغط

ثابت = V / n أو $n \alpha V$

ثابت = $V1 / n1 = V2 / n2$

وبالمثل فإن ضغط الغاز يتناسب طرديا مع كميته عند ثبوت حجمه ودرجة الحرارة

ثابت = P / n أو $n\alpha \ P$

ثابت= $P2 / n2 = P1 / n1$

العلاقة الجامعة بين قانوني بويل وشارلز (قانون بويل) $1 / P \ \alpha \ V$

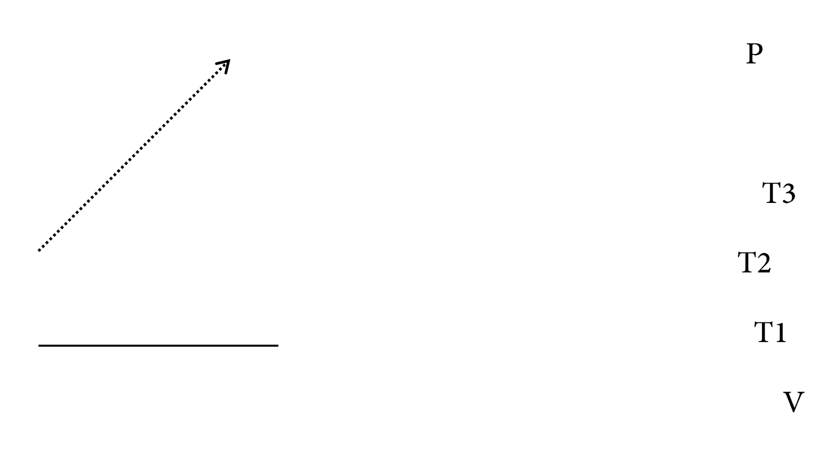
(قانون شارلز) $T \ \alpha \ V$

والصيغة الجامعة بين القانونين:

$V \alpha (1 / P) \times T$ أوثابت = PV / T

ثابت= $P1 \ V1 / T1 = P2 \ V2 / T2$

$(T3>T2 > T1)$



معادلة الحالة للغاز المثالي

الزيادة قي كمية الغاز n تؤدي إلى :

زيادة الحجم(V α n)

زيادة الضغط (P) αn

انخفاض درجة الحرارة n) α (1/ T) قيمة الكسرPV/T يتناسب طرديا مع قيمة n

= PV / Tثابت x n أو n α PV/T

PV = ثابت Tx n x

$P\ V = R\ n\ T$

معادلة الحالة للغاز المثالي و تسمى

القانون العام للغازات.

R الثابت العام للغازات

حساب قيمة R

عند الشروط القياسية للغاز المثالي :

P =1 atm و T =273 K يكون حجم 1mol n مساويا V=22.414ℓ وبالتعويض

بهذه القيم في القانون العام للغاز: $R = \frac{PV}{nT}$ $R = \frac{1\,atm.22.414\,\ell}{1mol\ .\ 273\,K}$ $R = 0.082$

atm. ℓ.mol-1.K-1

وبالتعويض بالقيم التالية:

1atm =101325 Pa ,1ℓ = 10-3m3

تكون قيمة R مسـاوية:

$$\frac{101325Pa \times 22.414 \times 10^{-3} m^3}{1\ mol \times 273K}$$

R = 8.314 Pa.m3.mol-1.K-1

= 8.314 N.m-2.m3.mol-1.K-1

R = 8.314 J.mol-1.K-1

R = 1.99Cal.mol-1.K-1

1Pa = 1 N.m-2& 1J= 1N.m

والسعر الحراري Cal الواحديساويJ 4.18

كثافة الغاز

(d) كتلة حجم معين من الغاز عند درجة حرارة معينة.

PV = n RT

PV = (m/M)RT

m كتلة الغاز وM (الوزن الجزيئي)

$$d = \frac{m}{V} = \frac{PM}{RT}$$

d كثافة الغاز وتقاس بوحدة 1- ℓ . g

النظرية الحركية للغازات

الفروض:

تتألف الغازات من جسيمات دقيقة تسمى جزيئات تسير بسرعات متباينة ومستمرة وفي كل الاتجاهات،ولها كتلة وحجم معين يختلفان من غاز لآخر.

2- تصطدم هذه الجسيمات ببعضها البعض وبجدران الإناء الموجودة فيه اصطداما مرناً مؤدياً إلى عدم فقدها لطاقتها الحركية.

3- معدل الطاقة الحركية لجميع الجزيئات يتناسب تناسبا طرديا مع درجة الحرارة المطلقة ، وتبقي كمية هذه الطاقة ثابتة عند درجة حرارة معينة.

4- قوى التجاذب بين هذه الجزيئات في غاية الصغر يمكن إهمالها.

5- حجوم الجسيمات صغيرة جدا بالمقارنة مع حجم الإناء وحجم المسافة بين الجزيئات وبالتالي يمكن إهمال حجومها.

هذه الفروض تتحقق بالتمام فيما يسمى الغاز المثالي أو التام .

المعادلة الأساسية

$$P\,V = \tfrac{1}{3}\,N\ m\ \bar{\mathbf{u}}^2$$

m كتلة جزيئة الغاز الواحدة، و $\bar{\mathbf{u}}^2$ متوسط مربع السرعات الجزيئية . N العدد الكلي لجزيئات الغاز $N = n\,NA$

الطاقة الحركية ودرجة الحرارة

يرتبط متوسط الطاقة الحركية لجزيء واحد من الغاز $K\bar{e}$ مع متوسط مربع السرعة الجزيئية بالعلاقة $K\bar{e} = ½\,m\bar{\mathbf{u}}^2$ والعلاقة بين درجة الحرارة والطاقة الحركية لمول واحد من جزيئات الغاز :

K.E = 3 / 2 R T

وعند 25 °C.. K.E =3720 J.mol-1

ولجزيء واحد عند نفس درجة الحرارة

J6.17 x 10-21 NA =/K.E=Kē

السرعة الجزيئية

يعبر عن السرعة الجزيئية للغاز بدلالة

$$\sqrt{\bar{u}^2} = \sqrt{\frac{3RT}{M}}$$

الجذر التربيعي لمتوسط مربع السرعات الجزيئية

R الثابت العام للغازات وقيمته 8.314 J K-1 mol-1 ، T درجة الحرارة المطلقة بالكلفن K وM الوزن الجزيئي للغاز ووحدته هنا kg mol-1 وتكون وحدة السرعة الجزيئية الناتجة عن استخدام الوحدات السابقة هي m s-1

الغاز	100 °C	25 °C
	m s-1	m s-1
Hg	370	180
HI	450	220
O_2	910	440

H_2 17703660

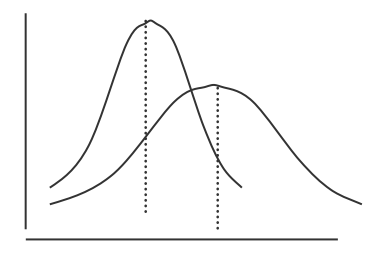
توزيع السر عات الجزيئية

تسمى عملية توزيع الجزيئات إلى مجا ميع متقاربة في السرعة عملية توزيع السر عات الجزيئية، والتي تتأثر بدرجة الحرارة (T) والوزن الجزيئي للغاز(M).

298K عدد

الجزيئات

1500K



السرعةms^{-1}

منحنى توزيع السر عات الجزيئية لغاز النتروجين عند درجتي الحرارة(298,1500 K)

1- إحتمال وجود جزيئات عديمة الحركة أو ذات سرعات عالية أو منخفضة جداً ، احتمال ضئيل جداً حيث من الملاحظ من الشكل أن منحنيات السرعة تبدأ من الصفر ثم تمر بنهاية عظمى وتقل تدريجياً وبسرعة متجهة إلى الصفر .

2- أغلب الجزيئات لها سرعات متقاربة تسمى بالسرعة الأكثر احتمالاً(u^*) والتي تقابل قمة المنحنى عند كل درجة حرارة وتختلف قيمتها لنفس الغاز بحسب درجة الحرارة ، فتزداد بارتفاع درجة الحرارة

3- يزداد عدد الجزيئات ذات السرعات العالية بارتفاع درجة الحرارة .

قانون جرا هام للانتشار:

" عند ثبوت الضغط ودرجة الحرارة تتناسب سرعة انتشار الغاز تناسباً عكسياً مع الجذر التربيعي لكثافته أو وزنه الجزيئي " . فإذا رمزنا إلى معدل سرعة انتشار الغاز بالرمز (r) فإن :

$$r \,\alpha \frac{1}{\sqrt{D}}$$

أو

$$r \,\alpha \frac{1}{\sqrt{M}}$$

وعند مقارنة معدل سرعة انتشار غازين 1 ، 2 فإن :

$$\frac{r_1}{r_2} = \sqrt{\frac{D_2}{D_1}} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

r1 معدل انتشار الغاز الأول

r2 معدل انتشار الغاز الثاني

D1 , D2 كثافة الغاز الأول والثاني على التوالي، و M1 , M2 الوزن الجزيئي للغاز الأول والثاني على التوالي.

قانون دالتون للضغوط الجزئية:

" الضغط الكلي لخليط من غازات لاتتفاعل كيميائياً يساوي مجموع ضغوطها الجزئية ". فإذا رمزنا لضغط الخليط الكلي بالرمز Pt فإن :

$$Pt = P1 + P2 + P3 + ...$$

P3 P2 P1 الضغوط الجزئية للغازات 1، 2 ، 3 في الخليط الغازي على التوالي .

$$P1 = X1 . Pt$$

$$P2 = X2 . Pt$$

حيود الغازات عن الغاز المثالي

$CH_4(0^oC)$

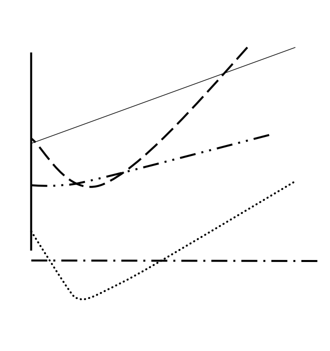
$H_2(0^oC)$

$CH_4(200^oC)$

$CO_2(40^oC)$

Z

P



أفضل طريقة لتتبع هذ الحيود رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (Compressibility Factor) ورمزه Z مقابل قيم الضغط المختلفة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.

من الشكل يتبين لنا أن حيود الغازات الحقيقية يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة .

معادلة فاندرفالز Vander Walls

الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات .

الحجم المقاس Vmeas في PV = nRT يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي (nb) مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخالي من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (Videal) :

$$V_{meas.} = V_{ideal} + nb$$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{ideal} = V_{meas} - nb$$

2- الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي Pideal هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، Pmeas الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار $\triangle P$

$$Pideal = Pmeas + \triangle P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط $\triangle P$ مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام وكلاهما يتناسب مع التركيز $\frac{n}{V}$

a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عمليا.

$$\Delta P = a\frac{n^2}{V^2}$$

معادلة فاندرفالز Vander Walls

$$(P_{meas} + a\frac{n^2}{V^2})(V_{meas.} - bn) = nRT$$

b , a ثابتا فاندرفالز وهما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط .

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. و العامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لايمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

إسالة غاز CO_2 عند ضغوط ودرجات حرارة مختلفة :

درجة الحرارة oC	الضغط
20	56.5
10	44.4
-10	26.1
-50	6.7

تتكون الغازات من جزيئات صغيرة ومتباعدة كثيرا عن بعضها اذ يقدر معدل المسافة بين الجزيئات بعشرة امثال قطر الجزيئة . وتكون سرعتها مقاربة لسرعة الصوت في الهواء . ان تباعد جزيئات الغاز عن بعضها البعض بمسافات اكبر من اقطارهذه الجزيئات ادى الى انعدام الاحتكاك الداخلي

بينها, والى هذا السبب ايضا تعزى قابلية الغازات على الانكماش لكونها لاتمتلك شكلا محددا ولا حجما ثابتا , اذ تملا جزيئات الغاز كل انحاء الوعاء الذي توضع فيه.

الغاز المثالي: هو الغاز الذي تكون جزيئاته متناهية في الصغر ، تامة المرونة،ينعدم بينها الأحتكاك لأنها لاتؤثر في بعضها البعض بأية قوى. ان الغاز المثالي غير موجود في الحقيقة.

الغاز الحقيقي: هو الغاز الذي جزيئاته صغيرة ومتباعدة عن بعضها البعض. وعند الظروف الأعتيادية من ضغط ودرجة حرارة تقترب خواص الغاز الحقيقي من خواص الغاز المثالي.

النظرية الحركية للغازات :

تعتمد النظرية الحركية للغازات على الفرضيات الرئيسيه التي يمكن اجمالها في النقاط التالية:-

تتكون الغازات من جزيئات متناهية في الصغر (كتلة نقطية) أي انها تملك كتلة ولا تملك حجم.

اهمال القوى المؤثرة بين جزيئات الغاز، ماعدا لحظة التصادم.

تكون حركة الجزيئات عشوائية ومستمرة وبخطوط مستقيمة بين التصادمات

تكون جزيئات الغاز تامة المرونة ، وكذلك التصادم بين الجزيئلت يكون مرنا.

درجة حرارة الغاز هي المقياس لمتوسط الطاقة الحركية التي تمتلكها جزيئاته نتيجة لحركتها

عدد افوكادرو:تحتوي الحجوم المتساوية للغازات جميعها على نفس عدد الجزيئات بشرط ان تكون تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة. لذلك فأن عدد افوكادرو من جزيئات الغاز تشغل نفس الحجم تحت نفس الظروف من ضغط ودرجة حرارة, وبالتحديد فان المول الواحد من اي غاز تحت الظروف القياسية من ضغط ودرجة حرارة سوف يشغل الحجم نفسه والذي مقداره 22.4 لتر.

$NA= 6.022\times1026$ particle/ kg.mole

$N= n\ NA$

حيث ان:

عدد جزيئات الغازN

عدد المولاتn

عددافوكادروNA

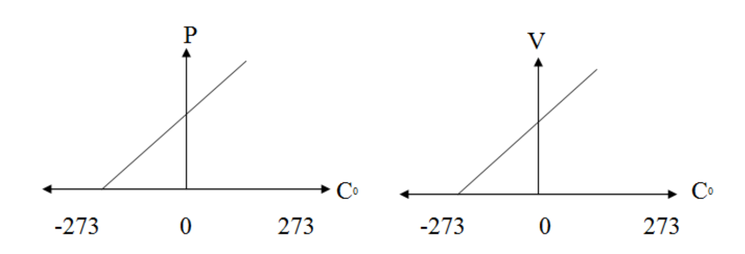
النون الغاز: يعتمد قانون الغاز على ثلاث متغيرات هي الضغط ودرجة الحرارة وعدد الجزيئات في وحدة الحجم .

عند تسخين كمية من غاز محبوس في وعاء مغلق(الحجم ثابت) فان ضغطها سوف يزداد زيادة خطية مع درجة الحرارة. ان العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة في هذه الحالة تكون علاقة خطية وكما مبين في الشكل (1) الذي يوضح ان امتداد الخط المستقيم سيقطع محور درجة الحرارة عند(-273 م0)

عند ثبوت حجم الغاز فان $P \alpha T$

$P = const.\ T$ ....(1)

اما عند تسخين نفس الكمية من الغاز تحت ضغط ثابت فان حجمه سيتغير خطيا مشابها الى التغير السابق وسنحصل على علاقة خطية بين حجم الغاز ودرجة الحرارة.



الشكل (1) يبين العلاقة بين الضغط ودرجة الحرارة

يبين الشكل (2) العلاقة بين حجم الغاز ودرجة الحرارة

ويوضح ان انكماش الغاز تحت ضغط ثابت سيصاحبه انخفاض في درجة الحرارة.

$$V \alpha T$$

عند ثبوت الضغط المسلط على الغاز (2)........... $V = const.\ T$

يمكن اعادة صياغة العلاقتين (1) و (2) بعلاقة واحدة

$PV = const.\ T$............(3)

ان قانون الغاز المثالي ينطوي على قانونين ثانويين هما

1 - قانون بويل: هو حاصل ضرب (الضغط * الحجم) لكمية محدودة من غاز يجب ان تكون كمية ثابتة في حالة التمدد او الأنكماش بشرط ثبوت درجة الحرارة اي انه

: $PV = constant$ (عند ثبوت درجة الحرارة)

2 - قانون شارل: عند ثبوت الضغط الغاز فان نسبة حجم كمية منه الى درجة حرارته المطلقة تبقى ثابتة في حالة التسخين او التبريد اي انه:

$$\frac{V}{T} = constant$$ (عند ثبوت الضغط)

ثابت الغاز:-

يمكن إيجاد الثابت العام للغازات من خلال تطبيق القانون العام للغازات

$$PV = constant \times T$$

وجد تجريبيا أن $constant = nR$

حيث أن عدد الجزيئات الكيلو غرامية (المولات) : n

ثابت العام للغازات : R

$R = 8314$ J/ kg. mole. K or $R = 8.314$ J/g. mole. K

الطاقة الداخلية للغاز:

يمكن التعبير عن ضغط الغاز بدلالة الكتلة ومربع معدل سرعة الجزيئات

PV = 1/3 Nmv2

PV = nRT

بما أن n= N/NA

إذا $PV = \frac{N}{N_A} R T$

R/NA = KB

نجد ان PV =NKBT

بالمقارنة مع معادلة الغازات العامة (قانون الغاز المثالي) $\frac{1}{3}$ Nmv2= NKBT

الطاقة الحركية الكلية الانتقالية لجزيئة واحدة mv2 = 3KBT , $\frac{mv^2}{2} = \frac{3K_B}{2} T$

الطاقة الحركية الكلية الانتقالية لجميع الجزيئات هي :

$$\frac{mNv^2}{2} = \frac{3\ N\ T\ K_B}{2}$$

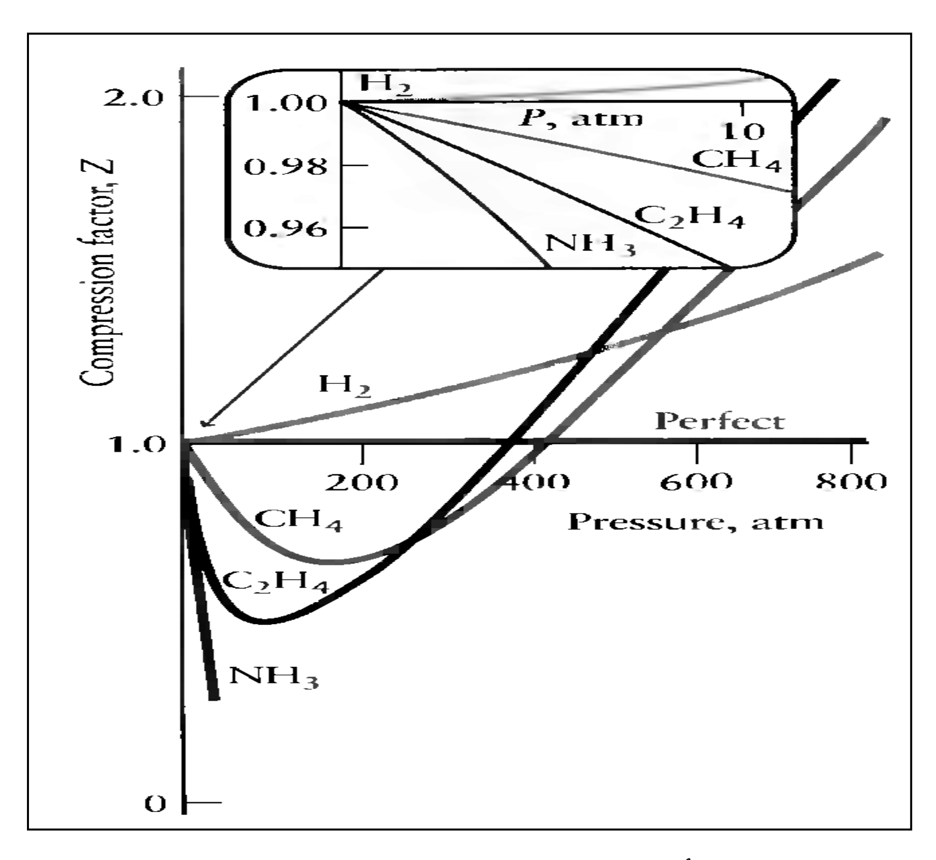
الفصل الحادى عشر

إسالة الغازات

حيود الغازات عن الغاز المثالي :

حسب فرضيات النظرية الحركية تم اهمال حجم الجزيئات بالمقارنة مع حجم الغاز الكلي، وعدم تجاذب الجزيئات مع بعضها البعض وإذا كانت جزيئات الغاز لا تجذب بعضها البعض فإن تسييل الغازات يصبح مستحيلا ، ولكن في الحقيقة يمكن لأي غاز أن يتحول إلى سائل باستخدام درجات الحرارة الواطئة والضغوط العالية. لاحظ الفيزيائي الألماني جوهانز وايدرك فان درفالز (1837-1923م) ضرورة إدخال متغيرين على معادلة الغاز المثالي لكي نستطيع أن نفسر حالة تسييل الغازات(لكي يصبح الغاز حقيقيا).

لقد ذكرنا سابقاً بأن قيمة $\frac{PV}{RT}$ تساوي واحدا للغاز المثالي وكما موضحة بالشكل ادناه وأفضل طريقة لتتبع هذ الحيود رسم العلاقة بين PV/nRT والتي تسمى بمعامل الإنضغاط (Compressibility Factor) ورمزه Z مقابل قيم الضغط المختلفة P حيث أن قيمة Z تساوي الواحد في حالة الغاز المثالي تحت جميع الضغوط ودرجات الحرارة ، أما بالنسبة للغازات الحقيقية فإنها تحيد عن الواحد زيادة أو نقصاً.



من الشكل يتبين لنا أن حيود الغازات الحقيقية يزداد عند زيادة الضغط و انخفاض درجة الحرارة .

معادلة فاندرفالز Vander Walls

ان المعادلة العامة للغازات تطبق على حالة الغاز المثالي والتي تاخذ الشكل :$PV=nRT$ في حين الغاز الحقيقي لا تنطبق عليه شروط الغاز المثالي فهو يحيد عنها بعاملين جعلت من المعادلة اعلاه غير صحيحة وتحتاج الى التعديل وهناك اثنان كالاتي :

الحيود الناتج عن إهمال حجوم الجزيئات

الحجم المقاس Vmeas في $PV = nRT$ يمثل حاصل جمع حجم الجزيئات(nb) وهو الحجم المستبعد في قانون الغاز المثالي مضافاً إليه حجم الحيز الفارغ والخالي من الجزيئات والذي يسمى الحجم المثالي (Videal) : $V_{meas.} = V_{ideal} + nb$

حيث (b) الحجم الذاتي لمول واحد من الجزيئات تعتمد قيمتها على طبيعة الغاز وهي ثابتة للغاز الواحد وتقدر من واقع النتائج التجريبية العملية و n عدد مولات الغاز، ويمكن وضع العلاقة أعلاه بالشكل التالي :

$$V_{ideal} = V_{meas} - nb$$

2- الحيود بسبب إهمال قوى التجاذب بين الجزيئات.

الضغط المثالي Pideal هو الضغط الناتج فيما لم يحدث تجاذب بين الجزيئات ، Pmeas الضغط الملاحظ أو المقاس في وجود تجاذب بين الجزيئات وهو أقل من الضغط المثالي المتوقع بمقدار $\triangle P$

$$P_{ideal} = P_{meas} + \triangle P$$

ويتناسب مقدار النقص في الضغط $\triangle P$ مع عدد الاصطدامات ومع قوة الإصطدام وكلاهما يتناسب مع التركيز $\frac{n}{V}$ ويحتاج الاصطدام الواحد جزيئتين اي 2($\frac{n}{V}$).

حيث a ثابت التناسب يعتمد على قوى التجاذب وهو ثابت للغاز الواحد وتقاس قيمته عمليا.

وبجمع هذه المصطلحات نحصل على معادلة فاندرفال

$$\triangle P = a\frac{n^2}{V^2}$$

$$(P_{meas} + a\frac{n^2}{V^2})(V_{meas.} - bn) = nRT$$

b , a ثابتا فاندرفالز وهما يعتمدان على نوع الغاز والوحدات المستخدمة لقياس الحجم والضغط .

إسالة الغازات

الشروط: تطبيق ضغوط عالية و خفض درجة الحرارة. والعامل الحاسم في هذه العملية هو خفض درجة الحرارة .

والدرجة الحرجة لإسالة الغاز هي الدرجة التي يتم عندها إسالة الغاز والتي لايمكن عند درجات حرارة أعلى منها إسالة الغاز حتى لو استخدمت ضغوط عالية والضغط الحرج هو الضغط المقاس عند الدرجة الحرجة لإسالة الغاز وهو أقل ضغط يلزم لإسالة الغاز عند درجة حرارته الحرجة .

مثال 1 : 1 مول من غاز الاوكسجين تشغل حجما قدره (6 L) وبفرض ثبوت درجة الحرارة عند 298.15 كلفن ، فما هو ضغط الغاز..

أ- على فرض انه غاز مثالي.

ب- على انه غاز فاندرفال (استعن بالجدول) لمعرفة الثوابت a و b

ج- لنفس المعطيات ابدل الاوكسجين بالنتروجين

مثال 2: احسب الضغط بنفس المعلومات اعلاه لغاز الهيدروجين.

الجدول يوضح قيم معاملات فاندرفال a و b

Gas	a ($L^2 \cdot atm \cdot mol^{-2}$)	b ($10^{-2} L \cdot mol^{-1}$)
ammonia	4.225	3.707
argon	1.363	3.219
benzene	18.24	11.54
carbon dioxide	3.640	4.267
chlorine	6.579	5.622
ethane	5.562	6.380
hydrogen	0.2476	2.661
hydrogen sulfide	4.490	4.287
oxygen	1.378	3.183
water	5.536	3.049

الغازات المضغوطة

(Compressed Gases)

الهدف : تخزين الغازات المضغوطة في المستشفيات والمراكز الصحية .

تعريف:

الغازات المضغوطة ضرورية في كثير من مناحي الحياة سواء الصناعية أو الصحية .. البحثية ، وبما أن هذه المواد تعباء في اسطوانات تحت ضغط عالي جداً مما يجعل هناك خطورة كبيرة في حال تعرض هذه الأسطوانات لخلل سواء في جرم الأسطوانة او في المنظم وقد يصل الخلل إلى إحداث انفجار الأسطوانة وحودث أضرار كبيرة في الأرواح والممتلكات، وللحفاظ على سلامة الحاويات ضمن نطاق العمل الأمن قامت الجهات العلمية والبحثية والجهات المصنعة بوضع إجراءات وتعليمات الأمن والسلامة لهذه المواد للوقاية من مخاطرها والاستفادة منها بالقدر الكافي وبكفائة عالية بعيداً عن مخاطرها.

تطبيق هذه الإجراءات :

تطبق على مخازن الغازات المضغوطة المستخدمة في المستشفيات .

تصنف الغازات المضغوطة :-

تصنف في التصنيف العالمي رقم (2) وتتكون من:

2-1غازات قابلة للاشتعال

2-2غازات غير قابلة للإشتعال.

شروط المخزن:-

أن يكون مبنى المخزن مستقل بعيداً عن موقع العيادات والمرضى المنومين .

وضع علامات الخطورة الخاصة بالغازات المخزنة على مخزن هذه المواد مثل : احذر مخزن للغازات المضغوطة (اكسجين..) – يمنع التدخين أو إشعال اللهب (توضع الإشارة).

أن يكون المخزن جاف خالي من الرطوبة لحفظ الأسطوانة وأجهزة الأمان من الصداء مما يعرضها للخطر.

أن تكون التمديدات الكهربائية محمية (في مواسير عازلة أو داخل الجدار) وتكون الأفياش واللمبات لا يصدر عنها شرر أو حرارة مقاومة للإنفجار.

توفير التهوية المناسبة التي تعمل على تجديد الهواء 10 مرات في الساعة (10times/hr).

إجراءات التخزين : -

- تحفظ بعيداً عن مصادر الإشتعال واللهب ، والمصادر المؤكسدة .

توضع في مكان أمن لمنعها من السقوط.

مراقبة الحاويات بصفة مستمرة لتفادي التسربات.

عدم تعريض المواد المخزنة لأشعة الشمس والحرارة .

الإقلال ما أمكن من حجم المواد المخزنة وبما يتلاءم والإحتياج.

لا يجوز إعادة طلاء(الحاويات)الأسطوانات إلا عن طريق المورد.

التأكد من مطابقة البيانات المدونة على جسم الاسطوانة مع محتوياتها.

حماية الصمامات والمنظمات وأدوات القياس والتوابع الأخرى من العبث والتلف .

تجنب تخزينها في الدهاليز والأقبية.

لا تنزع غطاء الأسطوانة (واقي الصمام) إلا في حالات الإستعمال.

ألا تزيد حرارة المخزن أو تعرض الأسطوانة عن 125 ف (فهرنهيت).

تحفظ أسطوانات الأكسجين بعيداً عن أسطوانات الغازات الأخرى القابلة للإشتعال بمسافة لا تقل عن (20) قدم أو بناء جدار من الطوب الأسمنتي بارتفاع (5) أقدام.

الالتزام بالألوان التي تميز أسطوانات الغاز .

تحفظ الأسطوانات في مكان جيد التهوية بعدياً عن مصادر الشرر والاشتعال ومصادر الحرارة.

تخزن الاسطوانات بشكل رأسي وأن تكون محكمة الغلق .

تخزن الاسطوانات التي تحتوي على نفس الغازات عند تخزينها في موقع واحد في مجموعات منفصلة مثل : قابلة للإشتعال ، مؤكسدة ، سامة ، مواد أكالة 0كما يمكن تخزين الغازات الخاملة (INERT GAS) مع أي مجموعة من الغازات المضغوطة.

توضع في مكان أمن لمنعها من السقوط.

يكتب اسم الغاز على الأسطوانة مثل : أكسجين ، وشعار الخطورة .

تخصيص منطقة داخل المخزن للأسطوانات الفارغة..

لاتخزن الاسطوانات في الممرات أو الطرق أو المصاعد..الخ.

لا يخزن مع الاسطوانات مواد قابلة للاشتعال (مواد بترولية ..) أو مواد قابلة للاحتراق (أخشاب ، قماش ، ورق ..).

نقل اسطوانات الغازات المضغوطة :-

أن تكون الناقلة مرخص لها .

2- تجهز الناقلة بالعلامات والإشارات التحذيرية نموذج رقم – 1 بحيث تتضمن الأتي :-

العلامة التحذيرية للمادة المنقولة نموذج رقم – 2 .

اسم المادة المنقولة .

رقم الأمم المتحدة.

رمز حالة الطوارئ.

شعار الجهة المنتجة وأسمها أو وكيلها المحلي.

اسم وهاتف الجهة الناقلة أو الخبير الذي يمكن الاتصال به عند الطوارئ.

3- تمييز كل نوع من المواد على حدة إذا كانت الناقلة تحمل أكثر من نوع من المواد الخطرة بحيث لا تتأثر المواد المنقولة عند النقل .

4- يجرى الكشف والفحص الفني للناقلة بصفة مستمرة للتأكد من تجهيزاتها التالية :-

الدوائر الكهربائية.

سلامة الخزان أو الحاويات.

الكفرات الخاصة بالناقلة.

سلامة الهيكل.

الأنوار الأمامية الخلفية والجانبية.

العلامات التحذيرية للمواد المنقولة.

مكابح الناقلة.

5- أن يزود المرخص له بالنقل قائد الناقلة المعلومات التالية :--

1- تحديد الإجراءات المطلوب اتخاذها عند الطوارئ .

2- كافة المعلومات المتعلقة بالمواد المنقولة .

3- وصف المخاطر التي يمكن أن تنشا وتدابير السلامة المطلوب.

6- السائقين :-

أن يكون السائق مدرب على كيفية التعامل مع المواد الخطرة المراد نقلها والإجراءات التي يجب اتخاذها عند الطوارئ.

التأكد من سلامة الناقلة.

التأكد من وضع العلامات والإشارات على الناقلة.

الالتزام بالسرعة النظامية.

عدم التدخين أو إشعال اللهب أثناء القيادة أو بالقرب من الناقلة.

إيقاف محرك الناقلة عند التحميل والتنزيل أو التزود بالوقود .

وضع المصدات عند وقوف الناقلة .

ند تحريك الأسطوانات من موقع لآخر :-

عدم دحرجتها أو رميها أو اصطدامها مع بعضها أو مع أسطح صلبة.

استخدم العربة المناسبة لنقل الأسطوانات المزودة بمثبت للاسطوانة كما هو موضح في الصورة أدناه .

اترك غطاء حفظ الصمام وأجهزة الأمان على الأسطوانة . لحفظه من التلف أثناء نقلها أو تحريكها .

تعليمات عامة :-

لا تستخدم الغازات المضغوطة إلا للأغراض والأهداف المحددة للإستخدام.

عند وجود خلل في الأسطوانة سواء جرم الأسطوانة أوالصمام وأجهزة التنظيم يتم إصلاحه عن طريق الوكيل .

استخدم المنظم الملائم للأسطوانات ، والتأكد من سلامة المنظم قبل بدء العمل.

إقراء المعلومات المدونة وإجراءات السلامة الخاصة بالأسطوانة .

الغازات المستخدمة في المستشفيات :-

غاز النيتروجين(NITROGEN): يعتبر من الغازات الخاملة، غير سام ولا يشتعل، لكن خطورة هذا الغاز تكمن في وجود في الأسطوانة تحت ضغط يتجاوز 2000PSI ، يقلل نسبة الأكسجين في الهواء عند تسرب الغاز خارج الأسطوانة في المواقع المغلقة ويؤدي في التراكيز العالية إلى إختناق وصعوبة في التنفس ، لذا يجب استخدام التهوية الكافية التي تعمل على تجديد الهواء في حالة وجود تسربات ، ويجب استخدام جهاز لملاحظة نسبة الأكسجين في الهواء الخارجي.

غاز الأكسجين (OXYGEN) : من الغازات المؤكسدة لا يشتعل لكنه يساعد على الاشتعال ، يعباء في الأسطوانات تحت ضغط عالي ، يعمل على إزاحة الأكسجين من الهواء.

ملاحظة :

يضع شعار المواد المؤكسدة(اللون الأصفر) ذات الفئة الخامسة في التصنيف الدولي إلى اسطوانات

الأكسجين إضافة إلى شعار الغاز من حيث قابليته للإشتعال من عدمه حسب ما هو موضح في شعار خطورة الغاز .

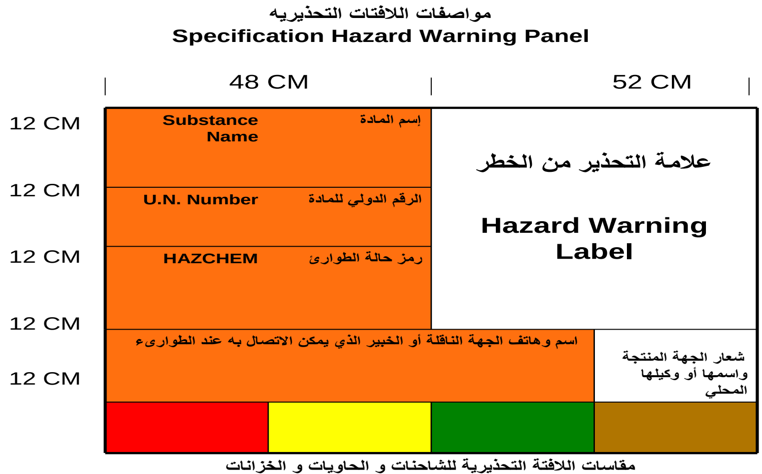
يصنف الأكسجين من ضمن الغازات المضغوطة الغير قابلة للإشتعال حيث يعمل على تزويد منطقة الحريق بالأكسجين مما يؤدي إلى استمرارها.

ملاحظة : يمكن البحث عن إجراءات السلامة الخاصة بالغاز عن طريق الإنترنت في موقع (MSDS).

فمثلاً البحث عن مادة الأكسجين ، فيتم كتابة الجملة التالية :-

(MATERIAL SAFETY DATA SHEET FOR OXYGEN)

نموذج رقم (1) :



شعار الخطورة:-

NON-FLAMMABLE COMPRESSED GAS 2	POISON GAS 2	FLAMMABLE GAS 2
غازات مضغوطة لا تشتعل	غازات سامة	غازات قابلة للإشتعال
COMPRESSED GAS 2	OXIDIZER 5.1	
غازات مضغوطة	مواد مؤكسدة	يمنع التدخين أو إشعال اللهب





تثبيت الأسطوانات عند الإستخدام





ربط الأسطوانات بسلاسل لحفظه امن السقوط والإرتطام بالأرض



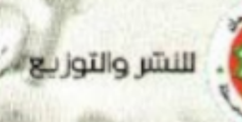
تحريك الأسطوانات من موقع لآخربواسطة عربة مخصصة لذلك

علم الكيمياء

الجزء الثاني

دكـتـور

محمد إسماعيل علي الدرملي







علم الكيمياء

الجزء الثاني

الدكتور

محمد إسماعيل علي الدرملي

دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دار الجديد للنشر والتوزيع

540

ا. م

محمد اسماعيل علي الدرملي ، .

علم الكيمياء ج2 / محمد اسماعيل علي الدرملي .- ط1.- دسوق: دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع، دار الجديد للنشر والتوزيع .

352 ص ؛ 17.5 × 24.5سم .

تدمك : 978 – 977 – 308 – 620 - 6

1. الكيمياء.

أ - العنوان .

رقم الإيداع : 28012 .

الناشر : دار العلم والإيمان للنشر والتوزيع

دسوق - شارع الشركات- ميدان المحطة – بجوار البنك الأهلي المركز

elelm_aleman@yahoo.com & elelm_aleman2016@hotmail.com E-

:mail

الناشر : دار الجديد للنشر والتوزيع

تجزءة عزوز عبد الله رقم 71 زرالدة الجزائر

E-mail: dar_eldjadid@hotmail.com

2018

الفهـــرس

الفصل الثاني عشر

إرهاصات ميكانيكا الكم

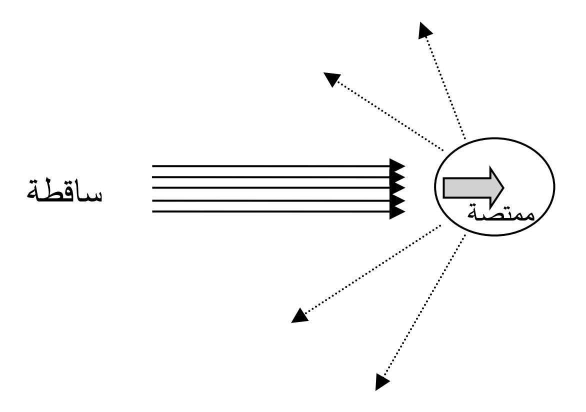
في نهاية القرن التاسع عشر كان علم الفيزياء قد تطور تطوراً عظيماً من الناحية النظرية. فمن جهة، كانت هناك قوانين نيوتن في علم الميكانيك والتي استطاعت أن تحقق نجاحاً باهراً في تفسير حركات الأجسام ووصفها، ومن جهةٍ أخرى كانت هناك معادلات ماكسويل والتي تمثل الأساس النظري لعالم الكهرباء والمغناطيسية. كان العلماء على قناعة تامة بأنّ النظرية الكونية الشاملة، والتي يفترض فيها أن تفسر كلّ ما يحدث أو يشاهد في كوننا، قد أصبحت بالفعل في متناول الأيدي، وأنّ مسألة كشف ما زال مجهولاً من حقائق إنّما هي مسألة زمن وأنّه سرعان ما ستتّضح وتنقشع غمامة الجهل بالتطبيق المناسب للأسس المعرفية المتمثلة آنذاك بميكانيكا نيوتن ومعادلات ماكسويل أو ما يسمّى بالفيزياء التقليدية.

إلاّ أنّ الأرض بدأت تتزلزل تحت أرجل الفيزياء التقليدية التي أظهرت عجزاً وفشلاً بالغين أمام بعض الظواهر والتي بدت أول الأمر تافهة وسخيفة، وأصبح من الواضح أنّ ما كان يعتبر من المسلمات في الفيزياء التقليدية بحاجة إلى مراجعات جذرية. وسنعرض فيما يلي إلى بعضٍ من هذه المآزق التي غيّرت مسرى علم الفيزياء.

إشعاعات الجسم الأسود:

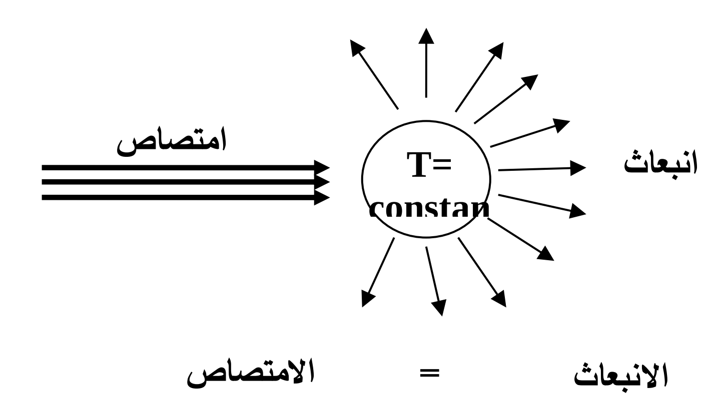
تأمّل في جسم تسقط عليه أشعة ما. ما مصير الأشعة الساقطة على هذا الجسم؟ هناك احتمالان لا ثالث لهما: إمّا أن تنعكس هذه الأشعة مرتدّة عن ذلك الجسم أو أن يمتصّها الجسم مستفيداً منها في رفع طاقته وزيادة درجة حرارته. في واقع الأمر فإنّ كلا الأمرين يحدثان معاً: جزء من الأشعة ينعكس والجزء الآخر يتم امتصاصه، و تختلف الأجسام بعضها عن بعض في نسبة ما ينعكس إلى ما يُمتصّ، فبعضها يمتص الكثير ولا يعكس إلاّ القليل وبعضها يمتص القليل ويعكس الكثير وبعضها يتقارب فيها الجزءان المنعكس والممتص من حيث كميتهما...الخ.

أمّا من الناحية المثالية فنميّز بين حالتين على طرفي نقيض. الحالة الأولى عندما يعكس الجسم كلّ الأشعة الساقطة عليه، في مثل هذه الحالة يدعى هذا الجسم بالعاكس التام. أمّا إذا كان الجسم يمتص جميع الأشعة الساقطة عليه فيسمّى بالجسم الأسود. وهنا نتذكّر ما تعلّمناه في المدرسة من أن الجسم ذا اللون الأسود هو الذي يمتص جميع الأشعة الضوئية المرئية الساقطة عليه فلا ينعكس إلى العين ولا يصل إليها شيء من هذه الأشعة فتظهر سوداء (تذكّر ابن الهيثم).



بامتصاص الأشعة الساقطة تزداد درجة حرارة الجسم ويزداد تبعاً لذلك انبعاث الأشعة من الجسم، فكلّ جسم له درجة حرارة أكبر من الصفر المطلق فإنّه يقوم بإصدار أشعة تحمل جزءاً من الطاقة الكامنة في ذلك الجسم وتسمّى هذه العملية بانبعاث الأشعة. لاحظ أنّ عملية الانبعاث مختلفة تماماً عن عملية الانعكاس، ففي الحالة الأولى يستفيد الجسم من الأشعة الساقطة عليه في رفع طاقته ثمّ يقوم بالتخلّص من الطاقة الزائدة عن طريق بعث أشعة تصدر عنه، أمّا في حالة الانعكاس فلا تدخل الأشعة الجسمَ أصلاً. وعلى هذا، فإنّ الجسم الأسود يمتص جميع الأشعة الساقطة عليه كما أنّه تنبعث من الجسم الأسود أشعة بناءَ على درجة حرارته.

عادةً، عندما نتكلم عن الجسم الأسود نقصد الجسم الأسود في حالة الاتزان وهي الحالة التي تكون فيها كمية الطاقة الساقطة على الجسم ويتمّ امتصاصها مساوية لكمية الطاقة المنبعثة من الجسم وتكون بذلك درجة حرارة الجسم ثابتة. في حالة الاتزان هذه يكون مقدار الانبعاث أكبر ما يكون، أمّا الأطوال الموجيّة للأشعة المنبعثة فتأخذ كلّ القيم الممكنة من 0 ⟵∞، وهو أمر بديهي حيث أنّ الجسم الأسود يمتص جميع الأشعة الساقطة عليه مهما كان طولها الموجي.



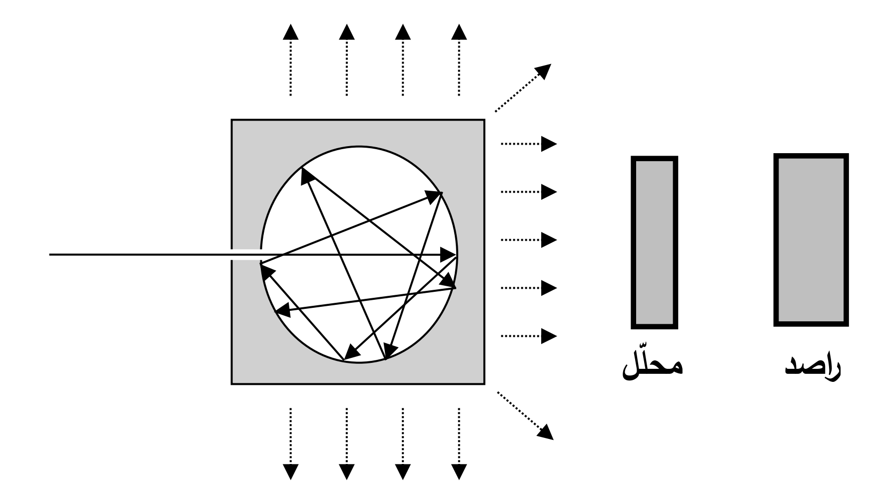
هل يوجد الجسم الأسود في عالمنا الحقيقي؟

لم يتمّ العثور حتى الآن على جسم يمتص كلّ الأشعة الساقطة عليه، وربّما يكون الكربون بشكله الجرافيتي الأقرب إلى حالة الجسم الأسود

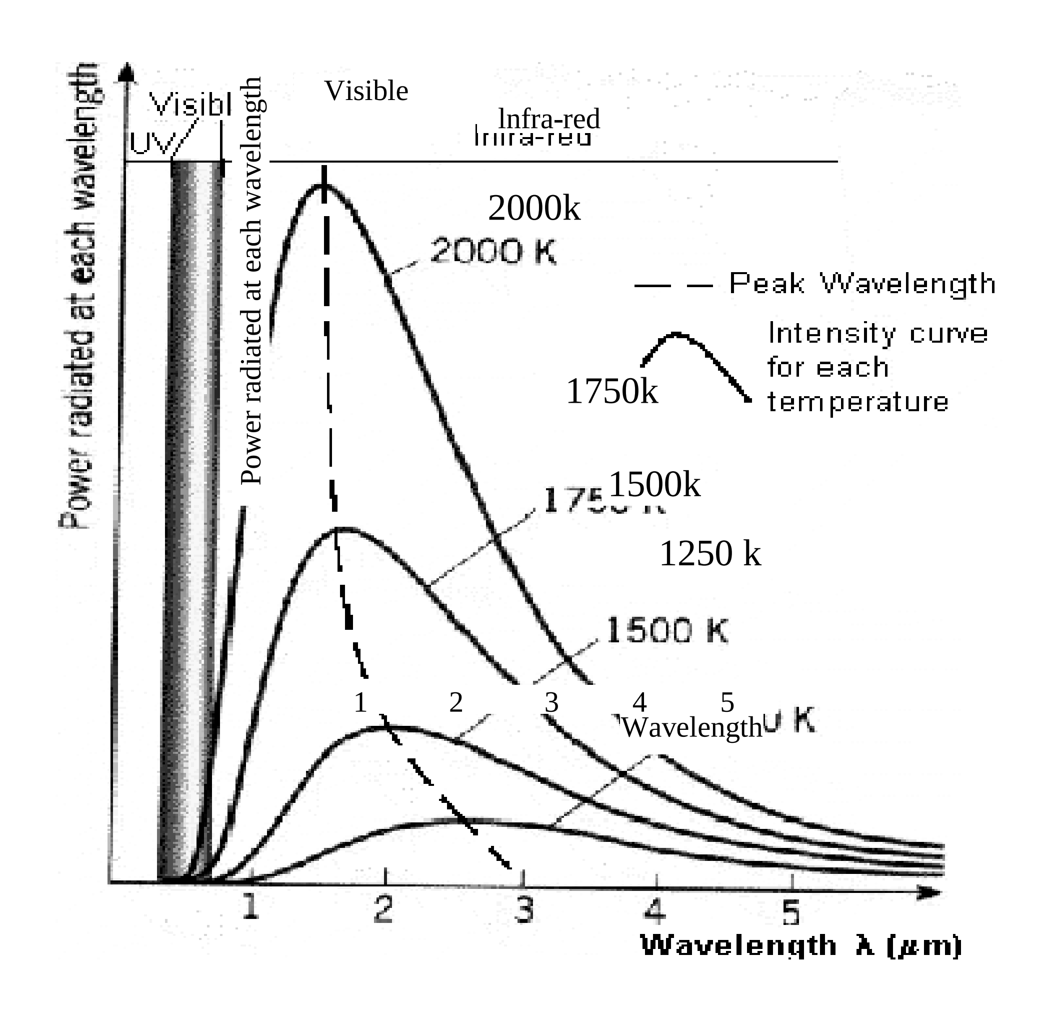
حيث أنّه يمتص حوالي 97 % من الأشعة الساقطة عليه.أمّا بالنسبة للأشعة المنبعثة من الأجسام التي درجة حرارتها أعلى من الصفر المطلق (لمبة صفراء، قطعة حديد ساخنة، الشمس، النجوم، جسم الإنسان) فهي تشبه إلى حدٍّ بعيد تلك المنبعثة من الجسم الأسود من حيث توزيعها كما سيأتي، بل إنّ أشعة الميكرويف الكونية الموجودة كخلفية في كوننا الواسع والتي يعتقد أنّها من بقايا الانفجار العظيم الذي نتج عنه الكون زماناً ومكاناً تدخل أيضاً في هذا الباب حيث أمكن بواسطتها تحديد درجة حرارة الكون.

ويمكن من الناحية العملية عمل نموذج للجسم الأسود على النحو التالي:

تصوّر وجود تجويف، كما في الشكل أدناه، ليس له سوى فتحة ضيقة وحيدة تصله بالخارج. يمثّل الشعاع الداخل إلى التجويف عن طريق هذه الفتحة الشعاع الساقط على الجسم الأسود. سيدخل هذا الشعاع، بغض النظر عن طوله الموجي، وسيظلّ ينعكس على السطح الداخلي في هذا التجويف ممّا يجعل احتمال خروجه ضئيلاً جدّاً جدّاً. إذاً، الشعاع الساقط يدخل داخل الجسم ولا يخرج منه وهذا يمثّل حالة امتصاص جميع الأشعة الساقطة على الجسم الأسود بغض النظر عن طولها الموجي دون أن ينعكس أي جزء منها.



بعد فترة وجيزة يصل الجسم ذو التجويف إلى حالة اتزان بحيث تكون الطاقة المنبعثة مساوية للطاقة الداخلة، ويتم معرفة فيما إذا كان الجسم قد وصل فعلاً إلى حالة الاتزان عن طريق قياس درجة حرارته والتي تصبح ثابتة لا تتغير عند الوصول إلى حالة الاتزان. عن طريق رصد الأشعة المنبعثة من الجسم يمكن تحديد القدرة الإشعاعية لهذا الجسم والتي تساوي كمية الطاقة التي يشعّها الجسم في وحدة الزمن ووحدتها J/s كما يمكن تحديد توزيع هذه القدرة على الأطوال الموجية المختلفة حيث يتم تحليل الأشعة المنبعثة بواسطة منشور مثلاً ثمّ ترصد الطاقة التي يحملها ذلك الشعاع ذو الطول الموجي المحدد. يمثّل الشكل أدناه توزيع القدرة الإشعاعية للجسم الأسود والتي تمّ تحديدها عملياً عند درجات حرارة مختلفة.



Power radiated at each wavelength
Visibl
UV/
Power radiated at each wavelength
Visible
lnfra-red
2000k
2000 K
Peak Wavelength
Intensity curve
for each
temperature
1750k
1500k
1250 k
1500 K
1 2 3 4 5
Wavelength
1 2 3 4 5
Wavelength λ (μm)

نستطيع أن نستنتج من الرسم أعلاه الكثير من العلاقات المهمة:

بزيادة درجة حرارة الجسم الأسود تزداد قدرته الإشعاعية، P، (أي كمية الطاقة المنبعثة منه في الثانية الواحدة) والمتمثلة بالمساحة المحصورة بين المنحنى ومحور السينات. ولكن يلاحظ أن هذه الزيادة ليست خطية فارتفاع بسيط في درجة الحرارة يؤدي إلى زيادة كبيرة في القدرة الإشعاعية كما هو ملاحظ في الرسم. وقد استطاع العالم شتيفان أن يبين أنّ القدرة الإشعاعية تتناسب تناسباً طردياً مع القوة الرابعة لدرجة الحرارة وهو ما يعرف بقانون شتيفان (Stefan’s law):

P = Power radiated in W (J/s) القدرة الإشعاعية ثابت ••= Stefan's Constant 5.67 x 10-8 W m-2 K-4 شتيفان= A = Surface area of body (m^2) مساحة سطح الجسم T = Temperature of body (K) درجة حرارة الجسم	$P=\sigma AT^4$

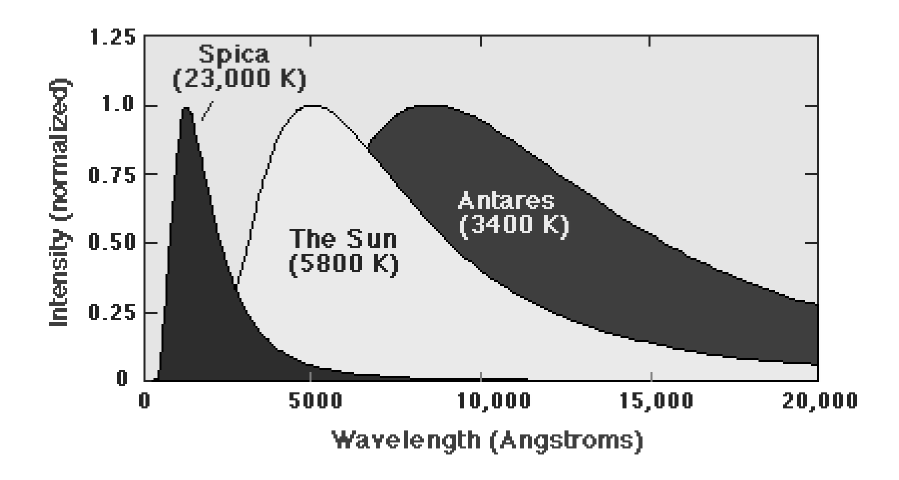
بزيادة درجة الحرارة تنسحب القيمة العظمى التي يمر خلالها المنحنى (maximum) إلى أطوال موجية أقصر، وهو ما يمثله الخط الأحمر المتقطّع في الرسم أعلاه. يرمز للطول الموجي الذي تقع عنده القيمة العظمى بالرمز λmax، وتكون الطاقة التي تحملها الأشعة المنبعثة ذات الطول الموجيλmax هي الأكبر بين سائر الأشعة ذات الأطوال الأخرى. وقد استطاع العالم ڤين (Wien) أن يستنبط العلاقة التجريبية التالية بين درجة حرارة الجسم وλmax والمعروفة بقانون ڤ ين:

•max.T = constant	•max = Peak Wavelength (m) T = SurfaceTemperature (K) Constant = 2.898 x 10-3 mK

This rearranges to •max = 2.898 x 10-3 / T

ويتضح من المعادلة الأخيرة أنّه كلما ازدادت درجة الحرارة T كلما صغرت قيمة λmax. ويمكن استخدام هذه المعادلة في تحديد درجة حرارة الجسم وذلك عن طريق رصد الأشعة الصادرة منه ورسم توزيع الطاقة المنبعثة على الأطوال الموجية المختلفة (تماماً كما هو مورد في الرسم أعلاه) ومن ثمّ تحديد λmax وتعويضها في المعادلة المذكورة.

وهذه هي الطريقة المتبعة على سبيل المثال في تحديد درجة حرارة النجوم. ويوضح الرسم التالي لماذا تظهر بعض النجوم حمراء والأخرى صفراء وغيرها زرقاء، فالنجوم الزرقاء تمتاز بدرجة حرارتها العالية ممّا يجعل λmax تقع في مدى الأمواج المرئية عند اللون الأزرق. أمّا النجوم الباردة فتظهر حمراء لأنّ حرارتها منخفضة نسبياً فتكون أطول وتقع λmax عند اللون الأحمر في مدى الأمواج المرئية.

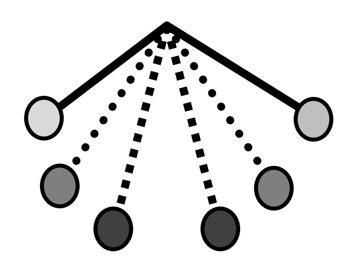


ويوضح الجدول التالي العلاقة بين λmax ودرجة حرارة الجسم الأسود:

Some Blackbody Temperatures			
Region	Wavelength (centimeters)	Energy (eV)	Blackbody Temperature (K)
Radio	> 10	< 10-5	< 0.03
Microwave	10 - 0.01	10-5 - 0.01	0.03 - 30
Infrared	0.01 - 7 x 10-5	0.01 - 2	30 - 4100
Visible	7 x 10-5 - 4 x 10-5	2 - 3	4100 - 7300
Ultraviolet	4 x 10-5 - 10-7	3 - 103	7300 - 3 x 106
X-Rays	10-7 - 10-9	103 - 105	3 x 106 - 3 x 108
Gamma Rays	< 10-9	> 105	> 3 x 108

نلاحظ من الجدول أنّ جسم الإنسان يشع أشعة ما تحت الحمراء وهي أشعة غير مرئية ولكن يمكن ملاحظتها باستخدام مناظير خاصة وهذا هو مبدأ المناظير تحت الحمراء التي تجد استخداماً لها في الأغراض العسكرية للتمكين من الرؤية الليلية حين تكون درجة حرارة جسم الإنسان أعلى من درجة حرارة المحيط الخارجي.

أصبح من اللازم الآن على الفيزيائيين أن يقوموا، بناءَ على الأسس النظرية الموجودة بين أيديهم، باشتقاق معادلة تصف منحنى توزيع القدرة الإشعاعية الذي تمّ الوصول إليه عن طريق التجربة. وقد تصدّى لهذه المسألة كلّ من العالمين ريلاي Rayleigh وجينز Jeans، حيث بَدَءا بطرح السؤال عن سبب انبعاث الأشعة واقترحا أنّ السبب هو وجود عدد لانهائي من المهتزات التوافقية داخل الجسم وبطاقات مختلفة. ولتوضيح هذه الفكرة نتأمّل في الرسم التالي:



يمثل الرسم بندولاً يهتز في ثلاث حالات تختلف عن بعضها في سعة الاهتزاز (البرتقالي الأكبر من حيث السعة والأزرق الأصغر). تسمى الحركة التي يقوم بها البندول حركة اهتزازية توافقية وهي نفس الحركة التي يهتز بها الجسم المربوط بنابض (زنبرك) بعد شدّه ثمّ إفلاته، وهي تشبه إلى حدٍّ بعيد حركة الذرّات داخل الأجسام الصلبة. من الضروري أن نتذكر أن الحركات الاهتزازية الثلاث المعروضة في الرسم فوق لا تختلف عن بعضها من حيث التردد ν (عدد الدورات في الثانية الواحدة)، فالتردد لا يعتمد إلاّ على طول الحبل وكتلة الجسم المربوط به. إنّما تختلف الحركات الاهتزازية الثلاث عن بعضها من حيث طاقتها والتي تحددها سعة الاهتزاز. في حقيقة الأمر هناك، حسب الفيزياء التقليدية، عدد لانهائي من السعات المختلفة وعليه يمكن للبندول أعلاه أن يمتلك ما لانهاية من الطاقات المختلفة.

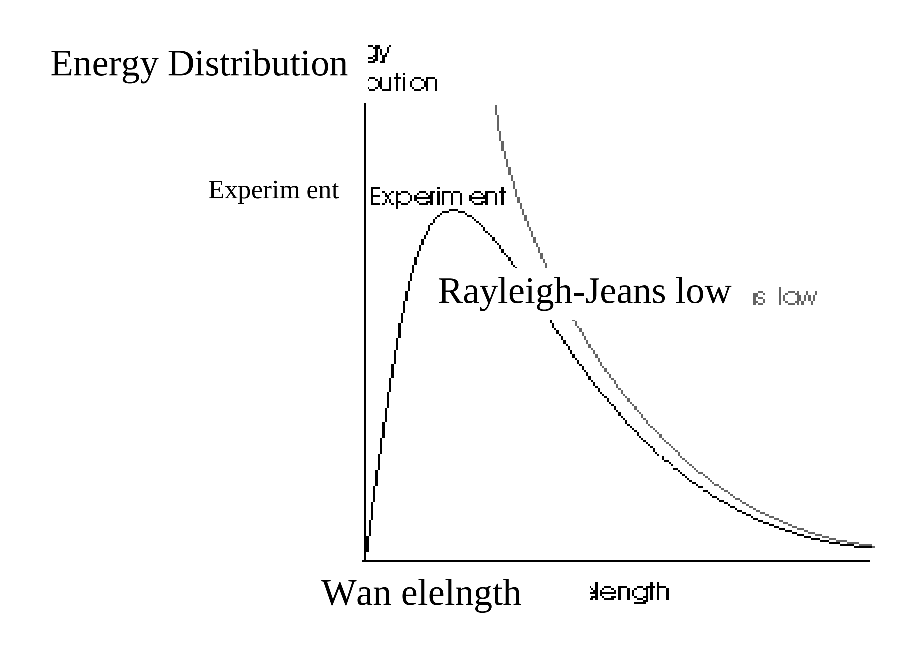
الخطوة التالية كانت تحديد عدد المهتزات التوافقية، N،الموجودة في وحدة الحجم (1 م3 مثلاً) والتي تهتز بنفس التردد •. وقد توصّل العالمان Rayleigh و Jeans إلى أنّ

$$N = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \qquad (1)................$$

ولكن ما هو معدّل الطاقة التي يحملها المهتز التوافقي الواحد؟ بتطبيق مبدأ تساوي توزيع الطاقة على أنماط الحركة المختلفة (principle of equipartition) ومعاملة هذه المهتزات التوافقية كما لو كانت جزيئات غازية تنطبق عليها النظرية الحركية للغازات فإنّ معدّل الطاقة التي يحملها المهتز التوافقي الواحد ستكون (½kT لطاقة الوضع وkT ½ للطاقة الحركية). وعليه فإنّ معدّل الطاقة الذي تحمله المهتزات التوافقية، N،الموجودة في وحدة الحجم والتي تهتز بنفس التردد • هو

$$E_\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} kT$$

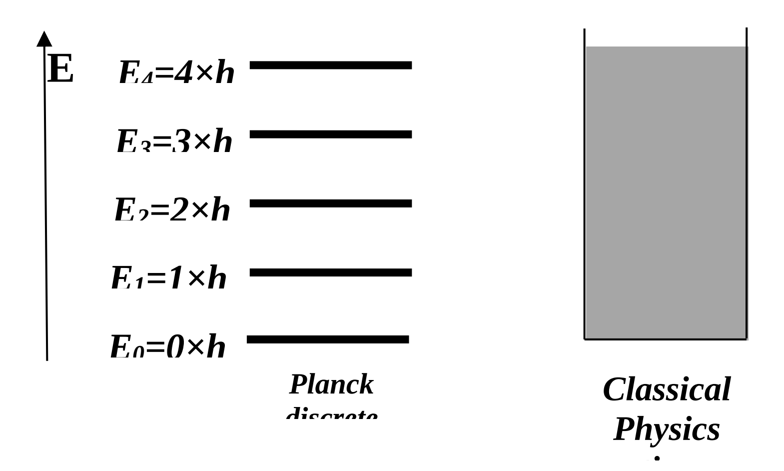
يمثّل الرسم التالي مقارنة بين النتائج التجريبية وما تتنبأ به معادلة .Rayleigh-Jeans



تتوافق معادلة Rayleigh-Jeans مع النتائج التجريبية عند الأطوال الموجية الكبيرة (الأشعة تحت الحمراء وما هو أطول منها)، لكنّها تفشل فشلاً ذريعاً عند الأمواج القصيرة، فبدلاً من أن تمر المعادلة عبر قيمة عظمى ثم ترجع متناقصةً إلى الصفر فأنّها تتصاعد متسارعةً نحو الأعلى، نحو طاقات لا نهائية. وقد عبّر العلماء عن تصاعد القدرة الإشعاعية للجسم الأسود بانخفاض الطول الموجي للأشعة المنبعثة بمصطلح الكارثة الفوق بنفسجية (UV-Catastrophe)، ذلك أنّ الجسم الأسود تنبعث منه جميع الإشعاعات بكلّ الأطوال الموجية المختلفة من 0 إلى ∞

وكلما قصرت الأطوال الموجية زادت بشدة كمية الطاقة المنبعثة التي تحملها هذه الأشعة ممّا يجعل كمية الطاقة المنبعثة من أي جسمٍ كان مهما بلغت درجة حرارته لانهائية، وهذا مخالف بوضوح لأبسط المشاهدات العملية.

بقيت الفيزياء التقليدية عاجزةً أمام مسألة الجسم الأسود. وفي العام 1900 تصدّى العالم ماكس بلانك (Max Planck) لهذه القضية واستطاع فعلاً أن يحلّها ولكن كلّفه ذلك الخروج عن بعض مسلّمات الفيزياء التقليدية. ابتدأ بلانك بتحديد عدد المهتزات التوافقية الموجودة في وحدة الحجم من الجسم الأسود وحصل على نفس التعبير الرياضي الذي استخدمه العالمان جينز وريلاي (المعادلة (1)). لكنه، وخلافاً لمسلمات لفيزياء التقليدية، افترض أنّ هذه المهتزات (البندولات) لا يمكنها أن تمتلك أيّة قيمة من قيم الطاقة، بل إنّ هناك قيماً محددة من الطاقة (وبالتالي سعات محددة) يمكن أن تهتز بها هذه المهتزات، وافترض أنّ قيم الطاقة الممكنة هذه إنّما هي من مضاعفات تردد الحركة الاهتزازية مضروباً بثابت رَمَزَ له بلانك بالحرف اللاتيني h.



لنحسب الآن العدد الكلي، Ntotal، للمهتزات التوافقية الموزعة على مستويات الطاقة المختلفة:

$$N_{total} = N_0 + N_1 + N_2 + N_3 + ... = \sum_{i=0}^{\infty} N_i$$

حيث أنّ Ni تمثل عدد المهتزات التوافقية في مستوى الطاقة i. نطبق الآن قانون توزيع بولتزمان (Boltzmann) لمعرفة العلاقة بين أعداد المهتزات في المستويات المختلفة:

$$\frac{N_i}{N_0} = \frac{e^{-E_i/kT}}{e^{-E_0/kT}} = \frac{e^{-E_i/kT}}{e^{-0/kT}} = e^{-E_i/kT}$$

$$N_i = N_0 \cdot e^{-E_i/kT}$$

ونحصل بذلك على العدد الكلي للمهتزات:

$$N_{total} = \sum_{i=0}^{\infty} N_i = N_0 \sum_{i=0}^{\infty} e^{-E_i/kT} = N_0 \sum_{i=0}^{\infty} e^{-i h\nu/kT}$$

نلاحظ أنّه تمّ تعويض $E_i = i h\nu$ في المعادلة أعلاه لأنّ طاقة كلّ مستوى هي من مضاعفات h•، كما افترض بلانك.

الخطوة التالية هي أن نقوم بتحديد الطاقة الكلية، Etotal، لجميع المهتزات الموجودة في وحدة الحجم والتي تساوي مجموع طاقة المهتزات الموجودة في كلّ مستوى:

$$E_{total} = N_0 \cdot E_0 + N_1 \cdot E_1 + N_2 \cdot E_2 + N_3 \cdot E_3 + ... = \sum_{i=0}^{\infty} N_i \cdot E_i$$

$$E_{total} = N_0 \cdot (0 \times h\nu) + N_1 \cdot (1 \times h\nu) + N_2 \cdot (2 \times h\nu) + N_3 \cdot (3 \times h\nu) + ...$$

$$E_{total} = h\nu [N_0 \times 0 + N_1 \times 1 + N_2 \times 2 + N_3 \times 3 + ...] = h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot N_i = h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot N_0 \cdot e^{-E_i/kT}$$

$$E_{total} = N_0 h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot e^{-i h\nu/kT}$$

ممّا تقدّم يمكننا حساب معدّل (متوسّط) طاقة المهتز الواحد وذلك بتقسيم طاقة المهتزات الكلية على عدد هذه المهتزات:

$$\overline{E}_{\nu} = \frac{N_0 h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot e^{-ih\nu/kT}}{N_0 \sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT}} = \frac{h\nu \sum_{i=0}^{\infty} i \cdot e^{-ih\nu/kT}}{\sum_{i=0}^{\infty} e^{-ih\nu/kT}}$$

وبتقييم المتسلسلات في البسط والمقام نحصل على:

$$\overline{E}_{\nu} = h\nu \frac{e^{-x} / (1-e^{-x})^2}{1 / (1-e^{-x})} = h\nu \frac{e^{-x}}{1-e^{-x}} = h\nu \frac{1}{e^{x}-1} = h\nu \frac{1}{e^{h\nu/kT}-1}$$

حيث أنّ: $x = \frac{h\nu}{kT}$.

ونستطيع حساب معدّل الطاقة المنبعثة من المهتزات التوافقية الموجودة في وحدة الحجم والتي تهتز بنفس التردد ، وذلك بضرب عددها ، بمعدّل طاقة المهتز الواحد $\bar{E}\nu$:

$$E_{\nu} = N \times \overline{E}_{\nu} = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1}$$

المعادلة الأخيرة معروفة بتوزيع بلانك وتتطابق مع التوزيع المشاهد تجريبياً.

تدريب 1: اشتق من توزيع بلانك قانون شتيفان!

القدرة الإشعاعية الكلية لوحدة الحجم من الجسم الأسود هي المساحة المحصورة بين المنحنى ومحور السينات. بلغة الرياضيات هي تكامل اقتران التوزيع:

$$E_{total} = \int_0^\infty \frac{8\pi\,\nu^2}{c^3} \cdot \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} d\nu$$

$$substitute \qquad x = \frac{h\nu}{kT} \qquad \Rightarrow \qquad \nu = \frac{kT}{h}\cdot x$$

$$d\nu = \frac{kT}{h}\cdot dx$$

$$E_{total} = \int_0^\infty \frac{8\pi\left(kT\right)^4}{c^3\,h^3} \cdot \frac{x^3}{e^x-1}dx = \frac{8\pi\,k^4T^4}{h^3\,c^3}\int_0^\infty \frac{x^3}{e^x-1}dx = \frac{8\pi\,k^4T^4}{h^3\,c^3}\cdot\frac{\pi^4}{15} = \frac{8\pi^5\,k^4}{15\,h^3\,c^3}\cdot T^4$$

توزيع بلانك يُختزل عند الأطوال الموجية الكبيرة إلى معادلة Rayleigh-Jeans:

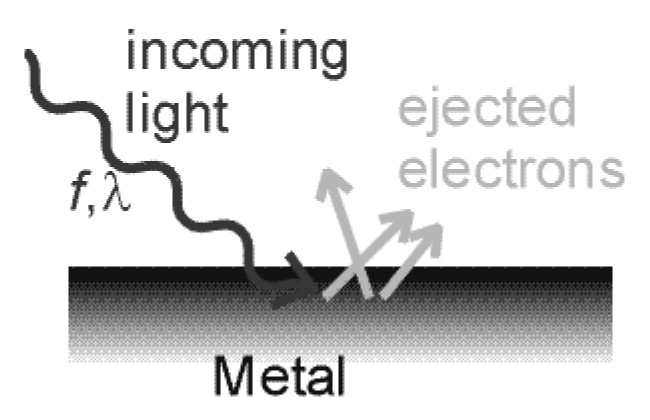
عندما يكون الطول الموجي كبيراً فإنّ التردد يكون صغيراً:•/c = •، وعليه فإنّ $h\nu/kT$ تكون أيضاً صغيرة. نفرض أنّ $x = h\nu/kT$. نعرف من الرياضيات أنّه عندما تكون x صغيرة فإنّ $e^x - 1 \approx x$.

$$\overline{E}_\nu = \frac{8\pi\,\nu^2}{c^3}\cdot\frac{h\nu}{e^{h\nu/kT}-1} \approx \frac{8\pi\,\nu^2}{c^3}\cdot\frac{h\nu}{h\nu/kT} = \frac{8\pi\,\nu^2}{c^3}\cdot kT$$

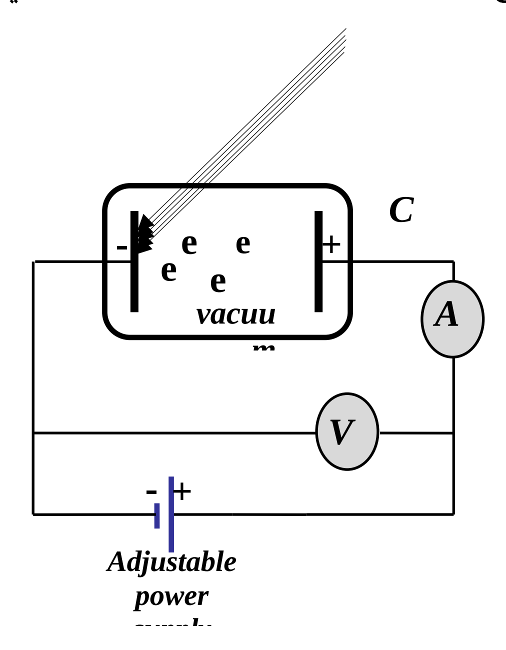
تدريب 3: اشتق من توزيع بلانك قانون ڤين!

التأثير الكهروضوئي:

عند تسليط أشعّة كهرومغناطيسية على سطح فلز، فإنّه قد تنطلق الكترونات منبعثةً من هذا الفلز تاركةً إياه. تسمّى هذه الالكترونات المنبعثة بالالكترونات الضوئية (photoelectrons) وتسمّى هذه الظاهرة بالتأثير الكهروضوئي (photoelectric effect).



يمكن تجميع الالكترونات المنبعثة وتحويلها إلى تيار كهربائي على النحو التالي:

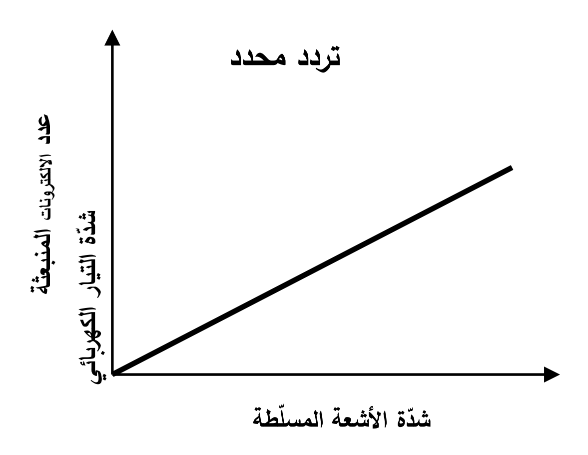


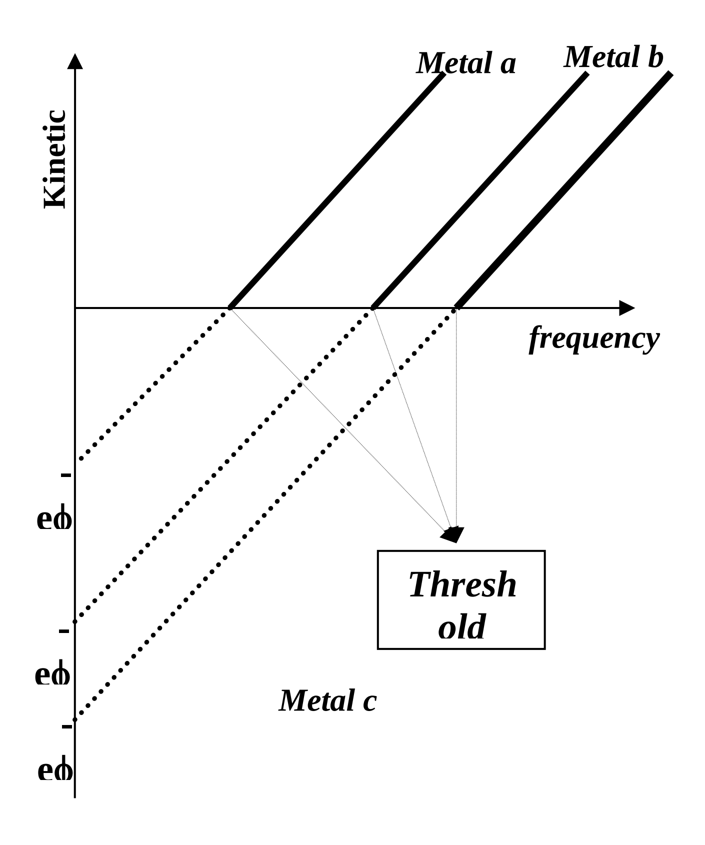
يُجعل لوحُ الفلز أحدَ أقطاب مكثّف كهربائي مثبّتٍ داخل أنبوب مفرّغ من الهواء، ويكون الفلز متصلاً بالقطب السالب لمصدر جهد كهربائي ثابت قابل للتغيير. عند تسليط أشعة ذات طاقة كافية على لوح الفلز فإنّه تنبعث الكترونات من الفلز وتتجه متسارعةً نحو المُجَمِّع (Collector, C) ويسري تيار كهربائي في الدائرة الكهربائية، ويمكن قراءة شدة التيار هذا بواسطة الأموميترA وقراءة فرق الجهد بين الفلز والمجمّع بواسطة الفولتميترV.

ويمكن استخدام الدائرة الكهربائية أعلاه بغرض تحديد الطاقة الحركية للإلكترونات عند انبعاثها من سطح الفلز وذلك بتغيير قيمة فرق الجهد الذي يزوّد المصدرُ به الدائرةَ الكهربائية: يتمّ تخفيض فرق جهد المصدر تدريجياً وبذلك ينخفض تأثير المصدر على حركة الالكترونات داخل الأنبوب، وعندما يصبح فرق جهد المصدر صفراً ينعدم هذا التأثير وتتحرك الالكترونات حرةً داخل الأنبوب وتكون طاقتها هي نفس الطاقة الحركية التي تركت بها الفلز. يستمرّ تخفيض فرق جهد المصدر تحت الصفر ليصبح سالباً ممّا يعني أنّه قد تمّ قلب إشارة قطبي المصدر ليصبح المُجمّع سالباً و لوح الفلز موجباً. عندها تبدأ الالكترونات الموجودة في الأنبوب بالتباطؤ نتيجة تنافرها مع المجمع السالب فتصل إليه بسرعات أقلّ من قبل. وإذا استمرّ تخفيض فرق الجهد تدريجياً فإنّنا نصل عند نقطة محدّدة تكون فيه طاقة الالكترونات الحركية مساوية لطاقة التنافر مع المجمع فلا تستطيع الالكترونات عندها الوصول إلى المجمع وينعدم سريان التيار الكهربائي في الدائرة، ويسمّى هذا الجهد اللازم لمنع الالكترونات من الوصول إلى المجمع بجهد المنع (stopping potential).

ويمكن تلخيص نتائج تجارب التأثير الضوئي بالنقاط التالية:

عند تسليط أشعة ذات طول موجي محدد (monochromatic) على سطح الفلز فإنّ الالكترونات المنبعثة تكون لها طاقة حركية معينة لا تعتمد إلاّ على تردّد الموجة المستخدمة، ولا تسبب زيادة شدة الأشعة المستخدمة (أي عدد الموجات المسلطة على الفلز) أي تغيير في قيمة الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة وإنّما تسبب زيادة شدّة الأشعة المسلطة زيادةً في عدد الالكترونات المنبعثة وبالتالي شدة التيار الكهربائي الذي يتم قياسه بواسطة الأموميتر.



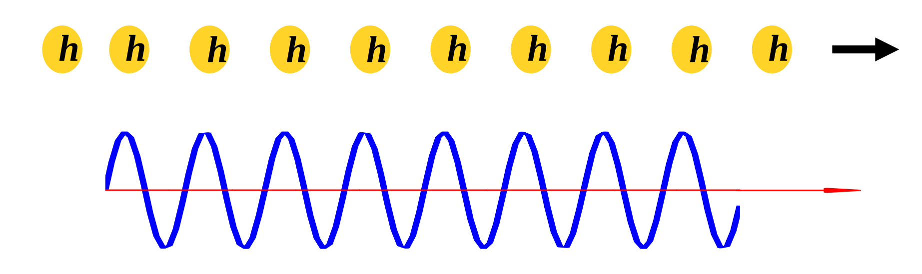


من أجل أن تنبعث الالكترونات من الفلز يجب أن يكون تردّد الأشعة المستخدمة أكبر من أو، على الأقل، مساوياً لقيمة تردد محددة تسمّى تردد العتبة (threshold frequency)، وكلّما زاد تردد الموجة المستخدمة في تشعيع الفلز عن تردّد العتبة زادت خطّياً الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة. نلاحظ في الرسم التالي أنّ قيمة تردّد العتبة تختلف من فلز لآخر.

بالرغم من بساطة تجارب التأثير الضوئي إلاّ أنّ الفيزياء التقليدية وقفت عاجزةً أمام تفسير نتائجها، فالأشعة الضوئية المسلطة على الفلز إنّما هي، حسب الفيزياء التقليدية، موجات كهرومغناطيسية وهي على هذا سيل "متصل" من الطاقة، فإذا وقعت هذه الأشعة على الفلز ساهمت في رفع طاقة مكوناته وتظلّ طاقة هذه المكونات تزداد شيئاً فشيئاً مع استمرار تسليط الأشعة حتى تمتلك الالكترونات داخل الفلز الطاقة الكافية التي تمكنها من مفارقته والانبعاث بعيداً عنه. إذاً، حتى لو كان تردد الأشعة المسلطة ضئيلاً جدّاً فإنّ الالكترونات ستنبعث -بناءَ على مبادئ الفيزياء التقليدية- لا محالة بإحدى طريقتين: إمّا زيادة مدةّ تسليط الأشعة حتى يتراكم ما يكفي من الطاقة أو زيادة شدّة الأشعة المستخدمة ممّا يزيد من كمية الطاقة الواقعة على الفلز في وحدة الزمن. إنّ تصوّرات الفيزياء التقليدية هذه مخالفة لما هو مشاهد ممّا يجعل الفيزيائيين في شكٍّ من تصوراتهم التقليدية.

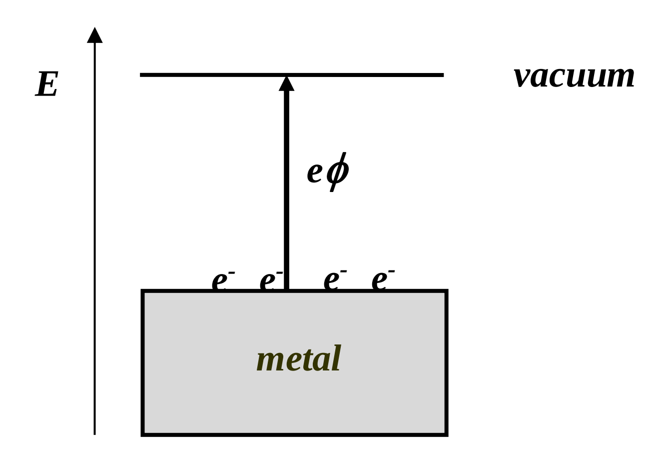
استطاع أينشتاين أن يقدّم في العام 1905 تفسيراً مقبولاً لنتائج تجارب التأثير الضوئي، مستفيداً من أفكار بلانك التي كان طرحها في اشتقاقه لمنحنى توزيع إشعاعات الجسم الأسود والتي تقضي بأنّ الأشعة المنبعثة من الجسم الأسود إنّما هي من مضاعفات الكمّ h•. اقترح اينشتاين أنّ الأشعة بشكل عام

إنّما هي سيل من "كمّات" الطاقة، أو قل سيل من "باكيتات" طاقة صغيرة تتوالى الواحد تلو الآخر، كلّ "باكيت" من هذه "الباكيتات" يحمل كمّاً من الطاقة مقداره •h. وقد سميت "باكيتات" الطاقة هذه بالفوتونات وعليه فإنّ طاقة الفوتون الواحد هي •E=h.وبناءَ على هذا التصور الذي وضعه اينشتاين للأشعة فإنّ شدّة الضوء تكون عدد الفوتونات المنبعثة من المصدر في الثانية الواحدة والتي تمرّ خلال سم2.



بعد ذلك طرح اينشتاين آلية لانبعاث الإلكترون من الفلز: لا بد من إعطاء الإلكترون الطاقة الكافية للتحرر من كلّ قوى الجذب الداخلي التي تمنعه من الانفلات، تماماً كما نفعل حين نريد إطلاق صاروخ إلى الفضاء حيث يجب أن يزوّد الصاروخ المنطلق بطاقة حركية تمكنّه من التغلب على قوى الجاذبية الأرضية ليتحرّر من تأثيرها. أمّا إذا زُوّد الصاروخ بطاقة أقل من اللازم فإنّه يندفع إلى الأعلى متباطئاً ويظلّ يفقد سرعته حتى يتوقّف

ثمّ يسقط عائداً تحت تأثير الجاذبية. يسمّى مستوى الطاقة الذي يجب أن يصل إليه الإلكترون حتى يعتبر متحرّراً من تأثير الفلز بمستوى الفراغ وتسمّى الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من الفلز إلى مستوى الفراغ بدالة الشغل (work function). يرمز لدالة الشغل بالرمز • وتكون وحدتها بالفولت أو بالجول حيث أنّ العلاقة بين الطاقة ودالة الشغل هي E=e•.



في تفسير ظاهرة التأثير الضوئي يجب أن نتذكّر دائماً أنّ فوتوناً واحداً فقط هو المسئول عن انطلاق الإلكترون الواحد من الفلز، فإذا كانت طاقة الفوتون الساقط أقل من دالة الشغل فإنّ الإلكترون لن يستطيع الانفلات، وعليه فإنّ طاقة الفوتون اللازم لانفلات الإلكترون يجب أن تكون على الأقل مساوية لدالة الشغل:

$$h\nu_{th} = e\phi$$

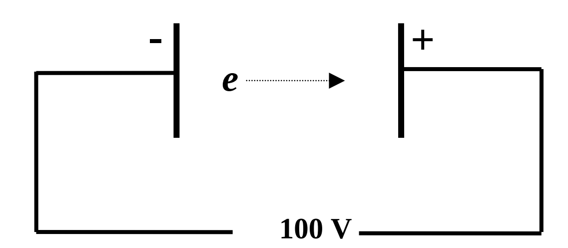
أمّا إذا كانت طاقة الفوتون الساقط أعلى من دالة الشغل فإنّ الالكترون سوف يمتص طاقة الفوتون مستخدماً جزءَ منها في الانفلات ومستفيداً ممًا تبقى على شكل طاقة حركة:

$$h\nu = e\phi + E_{kinetic}$$
$$E_{kinetic} = -e\phi + h\nu$$

إنّ المعادلة الأخيرة هي معادلة الخط المستقيم الذي حصلنا عليه تجريبياً (الرسم في الصفحة 13) والذي يمكّننا من تحديد قيمة الثابت h بدقة والذي يمثّله ميل الخط المستقيم. من الواضح أيضاً ممّا تقدّم أنّ زيادة شدة الضوء المسلط على الفلز إنّما تعني زيادةً في عدد الفوتونات وهذا لا يؤثّر على الطاقة الحركية للالكترونات المنبعثة وإنّما فقط على عددها.

بهذا استطاع اينشتاين أن يفسر نتائج تجارب التأثير الضوئي مؤصّلاً لمبدأ تكمية الطاقة كمفهوم أساسي في الفيزياء، وقد نال على ذلك جائزة نوبل في الفيزياء. ومن الجدير بالذكر أنّه في نفس العام الذي نشر اينشتاين تفسيره للتأثير الكهروضوئي كان قد نشر أيضاً نظريته النسبية الخاصة وكذلك تفسيره للحركة البراونية العشوائية في السوائل.

تدريب 4: يقع الكترون تحت تأثير فرق جهد مقداره 100 فولت. احسب الطاقة الحركية للالكترون عند اصطدامه بالآنود. احسب سرعة الالكترون عند اصطدامه بالآنود.



طاقة الإلكترون الوضعية نتيجة وجوده في الحقل الكهربائي: Ee-=e×V

حيث أنّ e هي الشحنة الأولية ومقدارها 1.6×10-19 As و V هي فرق الجهد المؤثر على الإلكترون، وتبلغ قيمتها:E=1.6×10-17 J =100 eV. تتحول هذه الطاقة الوضعية كليّةً إلى طاقة حركة عند الاصطدام، وعليه Ekinetic=½mv2

Ekinetic=1.6×10-17 J. أتمم حساب سرعة الإلكترون عند اصطدامه!

تدريب 5: يوضّح الجدول المرفق قيم دالات الشغل لبعض الفلزات:

TABLE 28.1	
Work Functions of Selected Metals	
Metal	**ϕ (eV)**
Na	2.28
Al	4.08
Cu	4.70
Zn	4.31
Ag	4.73
Pt	6.35
Pb	4.14
Fe	4.50

احسب لكل عنصر قيمة دالة الشغل بوحدة الجول ثمّ احسب لكل عنصر تردّد العتبة.

أيّ العناصر أعلاه تنفلت منه الالكترونات بتسليط أشعة مرئية عليه؟

احسب الطاقة الحركية (ومنها السرعة) التي ينفلت بها الالكترون من سطح الألمنيوم عند تعريضه لأشعة فوق بنفسجية طولها 200 nm.

تدريب 6: احسب عدد الفوتونات المنبعثة من لمبة صفراء (100 W) في الثانية الواحدة على فرض أنّ الضوء المنبعث هو أحادي الموجة (monochromatic) بطول560 nm.

الطاقة الكلية المنبعثة من اللمبة في الثانية الواحدة هي 100 W=100 J/s.

طاقة الفوتون الواحد:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.6\times10^{-34}\times3.0\times10^{8}}{560}\cdot\frac{Js\,ms^{-1}}{nm} = \frac{6.6\times10^{-34}\times3.0\times10^{8}}{560\times10^{-9}}J = 3.7\times10^{-19}J$$

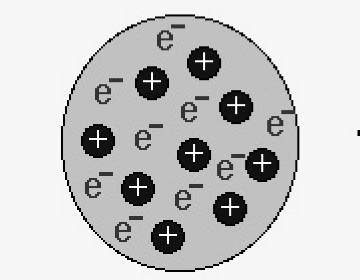
عدد الفوتونات المنبعثة في الثانية الواحدة=

الطاقة الكلية المنبعثة في الثانية الواحدة ÷ طاقة الفوتون الواحد

$$= \frac{100}{3.7\times10^{-19}}\cdot\frac{J\,s^{-1}}{J\,/\,photon} = 2.7\times10^{20} \quad photon\,/\,s$$

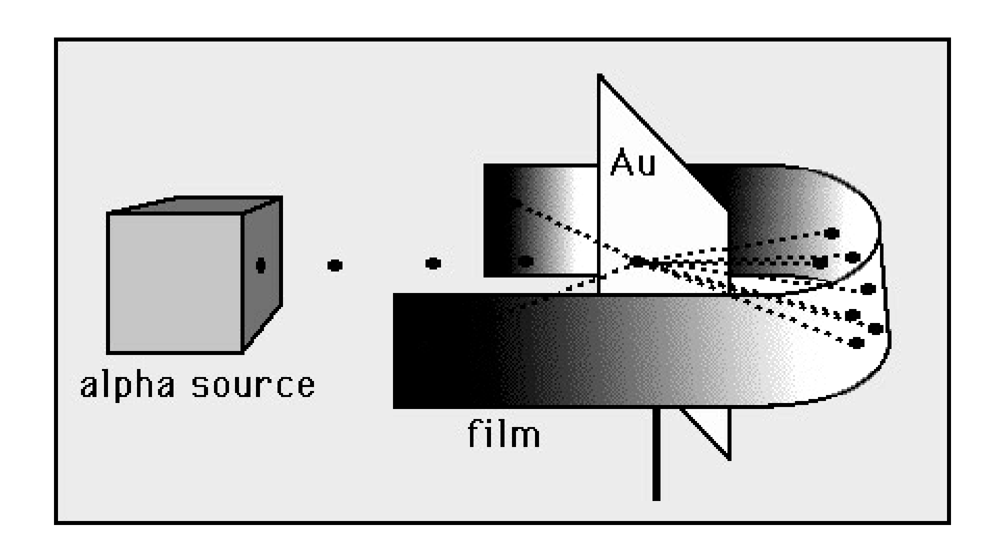
نموذج رذرفورد (Rutherford)

بحلول العام 1911 كانت مكوّنات الذرات من بروتونات والكترونات قد أصبحت معروفة إلاّ أنّ تركيب الذرة كان لا زال مجهولاً. وقد اقترح تومسون (Thomson) النموذج التالي لتوزيع البروتونات والالكترونات في الذرة:



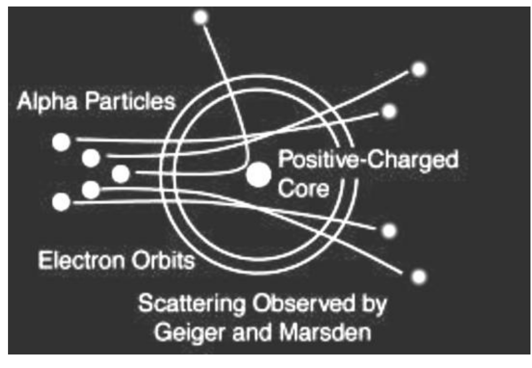
J.J. Thomson's "Plum Pudding" Model

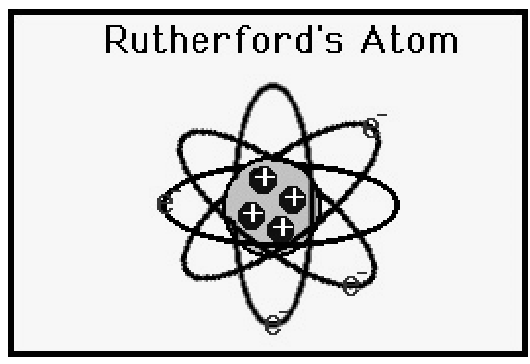
في محاولة منه للتأكد من صحة نموذج تومسون قام العالم رذرفورد بإجراء تجربة تتضمّن قذف صفيحة رقيقة من الذهب بجسيمات ألفا particles-•(وهي جسيمات ثقيلة تعادل أنوية ذرات الهيليوم). لاحظ رذرفورد أن معظم جزيئات ألفا الموجهة إلى صفيحة الذهب تخترقها دون أن يحدث لها أي تغيير في اتّجاهها باستثناء جزء بسيط من جسيمات ألفا يرتدّ إلى الخلف وبزوايا كبيرة نسبياً.



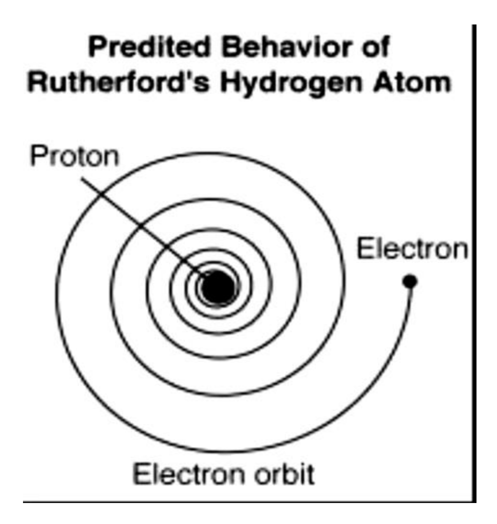
لم تكن هذه النتائج متفقةً مع نموذج تومسون والذي يقتضي توزيعاً متساوياً للكتلة في داخل الذرة. فجسيمات ألفا التي اخترقت الصفيحة لا شكّ بأنها اصطدمت بأجسام خفيفة جدّاً لم تؤثّر على مسارها (كأن تصطدم سيارة مسرعة بزجاجة ماء مثلاً)،

أمّا العدد البسيط من الجسيمات والذي ارتد إلى الخلف فلا شكّ أنّه اصطدم بجسيمات ثقيلة كما أنّ زوايا الارتداد تشير إلى أنّها مشحونة شحنةً موجبة تشبه شحنة جسيمات ألفا. استنبط رذرفورد أنّ الجسيمات السالبة الخفيفة (الالكترونات) تشغل معظم حيّز الذرات وأنّ الجسيمات الموجبة الثقيلة (البروتونات) لا تشكّل إلاّ جزءاً يسيراً من هذا الحيز. يعرف هذا النموذج أيضاً بالنموذج الكوكبي (planetary model) حيث أنّ حركة الالكترونات حول البروتونات (النواة) تشبه حركة الكوكب حول الشمس.





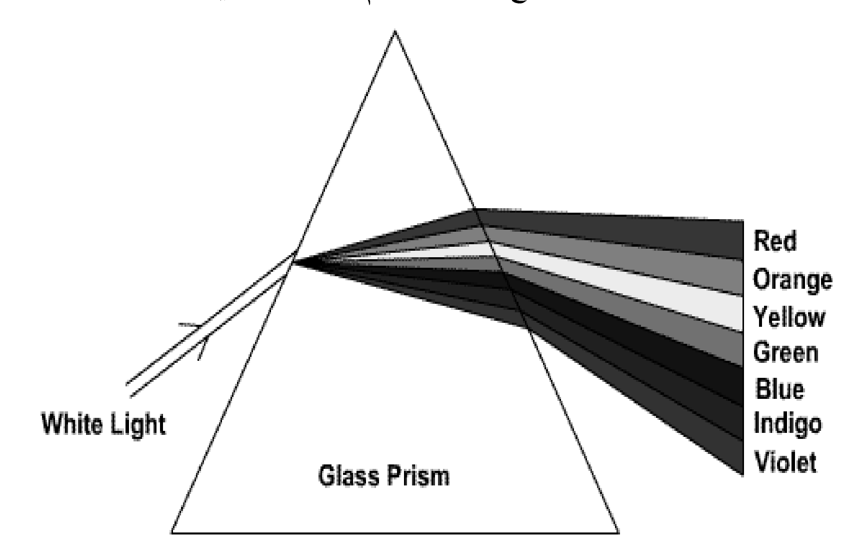
المشكلة في نموذج رذرفورد من وجهة نظر الفيزياء التقليدية هي أنّ الالكترونات عندما تقوم بحركة دائرية فإنه يفترض فيها أن تصدر أشعة كهرومغناطيسية، ذلك أنّ الحركة الدائرية هي حركة اهتزازية مُعجّلة أو متسارعة (accelerated motion) ومن المعروف عملياً أنّه عندما تقوم الشحنات بحركة معجلة فإنّها تبعث أشعة (هذا هو مبدأ عمل المرسل في جهاز الراديو والذي يقوم بإرسال أشعة راديو إلى الجو، وهذه الظاهرة هي التي استخدمها هرتس Hertz في تكوين موجات كهرومغناطيسية ومن ثمّ رصدها). ولكن إذا كانت الالكترونات تبعث أشعّة كهرومغناطيسية -وهي شكل من أشكال الطاقة- فإنّ قانون حفظ الطاقة يحتّم أن تنخفض طاقة الإلكترون تدريجياً فيقترب بذلك أكثر فأكثر من البروتونات حتى يلتحم معها وتنهار بذلك الذرات وتختفي.



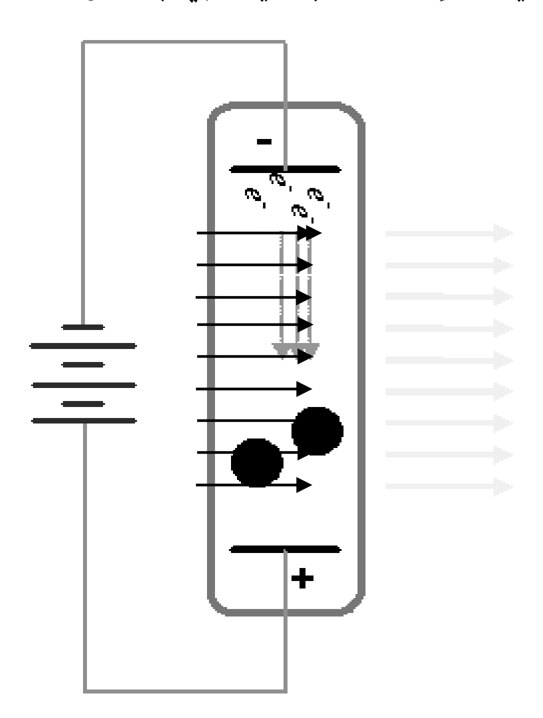
وقعت الفيزياء التقليدية مرّةً أخرى في مأزق حرج، فقوانينها تدلّ على عدم استقرار ذرة رذرفورد وبالتالي عدم إمكانية وجودها، في حين أنّ التجربة تؤكّد صحة النموذج. ما العمل؟ قدّم العالم بور (Bohr) نظرية تفسّر استقرار ذرة رذرفورد، ولكن مرّة أخرى، كانت نظريته خارج أطر الفيزياء التقليدية.

الطيف الخطّي (Line Spectrum)

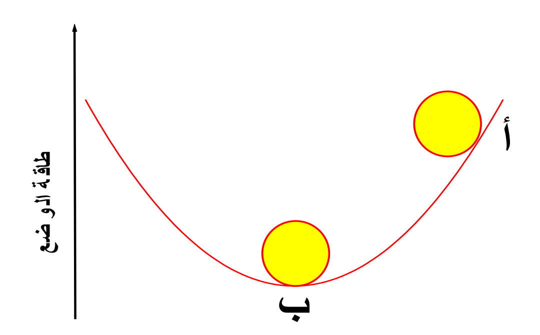
قبل الانتقال إلى نظرية بور لا بدّ لنا من التعريج على ظاهرة الطيف الخطّي الذي كان معروفاً منذ نهاية القرن التاسع عشر ولكن لم يكن له تفسير مقبول.



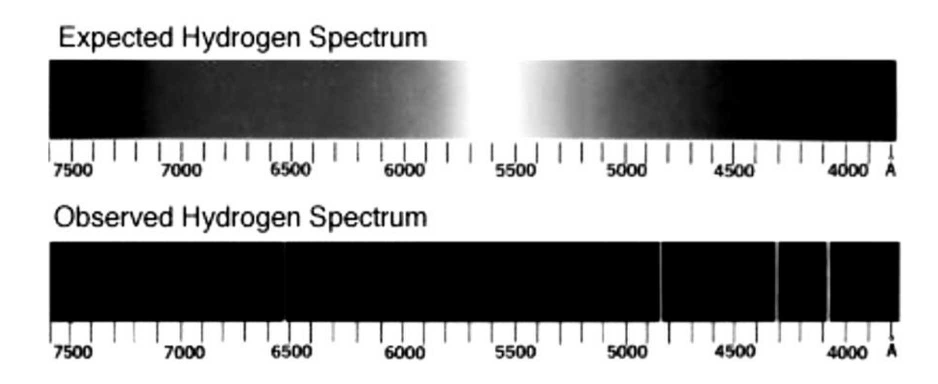
عند تسليط ضوء أبيض على محلّل (منشور زجاجي مثلاً) فإنّ الأمواج الضوئية المختلفة المكونة للضوء الأبيض سوف تنكسر بزوايا مختلفة بناءَ على طولها الموجي ممّا يجعلها تبتعد عن بعضها فتظهر ألوانها للعين (ظاهرة قوس قزح). يسمّى الطيف الناتج بـ "الطيف المتّصل" وذلك لاحتوائه على جميع الأطوال الموجية الممكنة، فمصدر الضوء الأبيض (الشمس مثلاً) ما هو إلاّ جسم أسود يبعث أشعة بشتّى الأطوال. لكن ماذا يحدث إذا وضعنا لمبة هيدروجين بدلاً من مصدر الضوء الأبيض؟



لمبة الهيدروجين هي في حقيقة الأمر مجرّد أنبوب تفريغ مليء بغاز الهيدروجين، وعند وضع فرق جهد عالٍ (3-10 kV) بين القطبين فإن الإلكترونات تنفلت من القطب السالب (cathode) وتتجه متسارعة نحو القطب الموجب (anode) حيث تصطدم في طريقها بجزيئات الهيدروجين فتحوّلها إلى ذرات مثارة (excited)، أي ذرات بطاقات عالية أعلى من حالة الاستقرار(حين يكون الإلكترون في فلك 1s). لا تلبث ذرّات الهيدروجين المثارة أن تفقد الطاقة التي اكتسبتها عند اصطدامها بالإلكترونات وترجع إلى حالة الاستقرار حيث تكون طاقتها أقل ما يمكن، تماماً كما تفعل الكرة "المثارة" في الموقع أ ب انتقاها إلى حالة الاستقرار في الموقع ب.



برجوع ذرات الهيدروجين المثارة إلى حالة الاستقرار ينبعث فرق الطاقة بين الحالة المثارة وحالة الاستقرار على شكل أشعّة. يمكننا الآن تحليل هذه الأشعة بواسطة تمريرها خلال المنشور الزجاجي أعلاه ورصد الطيف الناتج على شاشة أو فيلم مثلاً.



ما نتوقّع أن نراه هو طيف متّصل، فحسب الفيزياء التقليدية، تستطيع ذرّة الهيدروجين أن تمتلك في حالة الإثارة أيّة قيمة من قيم الطاقة (انظر الرسم في الصفحة الثامنة، يمين)، وعليه فإنّه يفترض حال رجوعها إلى حالة الاستقرار أن تبعث كلّ الأطوال الموجية الممكنة. إلاّ أنّ المشاهَد هو طيف خطّي، بمعنى أنّ ما نحصل عليه هو عدد يسير جدّاً من الموجات بأطوال موجية محدّدة (أربعة أمواج فقط ضمن الأشعة المرئية)، ممّا يشير إلى أنّ هذه الذرّات المثارة لا يسمح لها أن تمتلك أيّة قيمة شاءت من الطاقة!

وجد العلماء أنّ الطيف الخطي لا يقتصر فقط على الأشعة المنبعثة من لمبة الهيدروجين بل يمكن الحصول عليه باستخدام العناصر الأخرى المختلفة، فأية ذرّة مثارة تبعث أمواجاً بأطوال محدّدة فقط عند رجوعها إلى حالة الاستقرار (الطيف الذرّيّ يشكلٍ عامّ خطيّ وليس متّصلاً).

إلاّ أنّ طيف الهيدروجين نال اهتماماً خاصّاً من العلماء في نهاية القرن التاسع عشر الذين عكفوا على محاولة استنباط علاقة بين الأطوال الموجية في طيف الهيدروجين، نذكر منهم ليمان (Lyman) وبالمر (Balmer) وباشن (Paschen). وقد استطاع العالم ريدبرج (Rydberg) أن يلخّص جهود من سبقه من العلماء على شكل معادلة تجريبية empirical equation (معنى ذلك أنّ هذه المعادلة لم يتم اشتقاقها من أسس نظرية وإنّما وجد بالتجريب أنّها مناسبة لوصف نتائج التجارب):

$$\frac{1}{\lambda} = R\left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right)$$

حيث أنّ R هو ثابت ريدبرج وقيمته 1.09678×107m-1، n1 و n2 هي أعداد صحيحة موجبة.

بالرغم من أنّ معادلة ريدبيرج تصف النتائج التجريبية بدقّة إلاّ أنّه لم يكن مفهوماً من أين جاء هذا الثابت وما معناه كما أنّه لم يكن مفهوماً ما هي هذه الأعداد الصحيحة.

نموذج بور (Bohr’s model) للذرة:

وضع بور نموذجاً للذرة يتوافق مع نتائج تجارب رذرفورد وتجارب الطيف الذري واعتمد في هذا النموذج على المسلّمات التالية (المسلّمات هي عبارات لا برهان على صحّتها ولكنّنا "نسلّم" بصحّتها طالما لم يثبت خلافها):

يدور الإلكترون حول النواة بمدارات دائريّة، منجذباً نحو النواة بواسطة قوى التجاذب الكولوميّة التقليدية(قوى التجاذب الإلكتروستاتيكي Coulombicforces).

هناك عدد محدّد من المدارات يسمح للالكترون بالتواجد فيها، وعلى ذلك فهناك قيم محدّدة من الطاقة يسمح للإلكترون بامتلاكها حيث أنّ كلّ مدار له طاقة محدّدة.

عند انتقال الإلكترون من مدار إلى آخر فإنّ فرق الطاقة بين المدارين يتمّ امتصاصه أو انبعاثه على شكل موجات كهرومغناطيسية تردّدها هو مقدار فرق الطاقة بين المدارين مقسوماً على ثابت بلانكh.

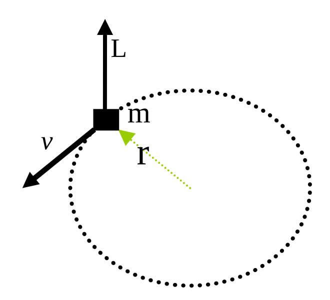
$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{\left|E_f - E_i\right|}{h}$$

Ei هي طاقة المدار الابتدائي الذي كان فيه الإلكترون قبل الانتقال و Ef هي طاقة المدار النهائي الذي انتقل إليه الإلكترون.

عزم دوران الإلكترون حول النواة (العزم الزاويّ) هو من مضاعفات h/2•.

$$L = n \cdot \frac{h}{2\pi}$$
$$n = 1, 2, 3, ...$$

لتوضيح مفهوم العزم الزاويّ، انظر الرسم التالي حيث تدور الكتلة m في مدار دائري نصف قطره r وبسرعة ثابتة مقدارها v:



العزم الزاويّ L يساوي $\vec{L}=\vec{r}\times(m\vec{v})=\vec{r}\times\vec{p}$. وهو قيمة متّجهة متعامدة على متّجهي السرعة ونصف القطر وتنطبق عليها قاعدة اليد اليمنى.

شرع بور ببناء نموذجه منطلقاً من حقيقة أنّ الإلكترون الدائر حول النواة يجب أن يكون- من حيث بعده عن النواة- في حالة اتّزان ميكانيكي، إذ إنّه يظلّ في مداره فلا يقترب ولا يبتعد عن النواة، وهذا يعني أنّ القوة التي تجذبه إلى النواة يجب أن تكون مساويةً للقوّة التي تطرده بعيداً عنها:

قوّة الجذب الكولوميّة = القوّة الطاردة المركزيّة

قوّة الجذب الكولوميّة:

$$F_{el}=\frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0\varepsilon_r}\cdot\frac{q_1\cdot q_2}{r^2}=\frac{1}{4\pi\,\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r^2}$$

Ze = شحنة النواة.

e = الشحنة الأوليّة ومقدارها 1.6×10-19As.

Z = العدد الذري (عدد البروتونات).

r = بعد الإلكترون عن النواة.

•r = 1 للفراغ.

القوّة الطاردة المركزيّة: $F = m \cdot a = m \cdot \frac{v^2}{r}$

v = سرعة الإلكترون

m = كتلة الإلكترون

إذاً:

$$m \cdot \frac{v^2}{r} = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{r^2}$$

(2)............................

ومنها: $r = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{mv^2}$ ......(3) و $v^2 = \frac{1}{4\pi \varepsilon_0} \cdot \frac{Ze^2}{mr}$

(4)............................

من المعادلة (2) وبتطبيق المسلمة الأخيرة (ث):

$$m \cdot v^2 \cdot r = \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0}$$

$$(m\,v\,r) \cdot v = \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0}$$

$$L \cdot v = \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0}$$

$$v = \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0\,L} = \frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0} \cdot \frac{2\pi}{n\,h} = \frac{Ze^2}{2\,\varepsilon_0\,n\,h}$$

$$v^2 = \frac{Z^2 e^4}{4\varepsilon_0^2\,n^2 h^2}$$

تعوّض المعادلة الأخيرة في المعادلة رقم (3):

$$r = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m} \cdot \frac{1}{v^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 m} \cdot \frac{4\varepsilon_0^2\,n^2 h^2}{Z^2 e^4} = \frac{\varepsilon_0\,n^2\,h^2}{\pi\,m\,Z\,e^2} = a_0\,\frac{n^2}{Z}$$

$$a_0 = \frac{\varepsilon_0\;h^2}{\pi\,m_e\,e^2} \qquad \textit{Bohr radius}$$

(5).............................

نحسب الآن بالطريقة التقليديّة الطاقة الكلية للإلكترون والتي هي مجموع طاقته الحركية (K) وطاقته الوضعية (V):

الأولى ناتجة عن حركة الإلكترون والثانية نتيجة وجوده في حقل قوّة (أي وقوعه تحت تأثير قوّة ما، وهي قوة التجاذب الكولومية في حال الإلكترون أعلاه).

$$K=\frac{1}{2}mv^2=\frac{1}{2}m\cdot\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{mr}=\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r}$$

$$V=-\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r}$$

$$E_{total}=K+V=-\frac{1}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{Ze^2}{r}=-\frac{Ze^2}{8\pi\varepsilon_0}\cdot\frac{\pi mZe^2}{\varepsilon_0 n^2h^2}=-\frac{Z^2e^4m}{8\varepsilon_0^2h^2}\cdot\frac{1}{n^2}=-A\frac{Z^2}{n^2}\qquad ...(6)$$

$$A=\frac{m_e e^4}{8\varepsilon_0^2h^2}$$

تدريب (7): احسب قيمة الثابت A حسب المعادلة الأخيرة بوحدة الجول (J) وكذلك بوحدة eV. واحسب حسب المعادلة (5) نصف قطر بور (a0) وتأكّد من صحّة الوحدة.

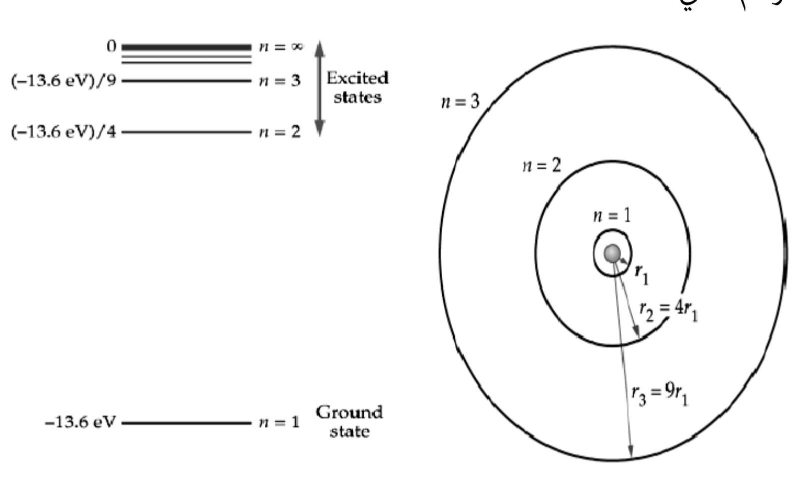
نستخلص من المعادلة (6) العديد من الأمور المهمّة:

كون طاقة الإلكترون سالبةً تعني أنّ الإلكترون واقع تحت تأثير النواة منجذب إليها، ويتحرّر الإلكترون من تأثير النواة بانتقاله إلى المستوى n=∞ حيث تصبح طاقته حسب المعادلة (6) صفراً.

كلّما ازدادت شحنة النواة (أي ازداد عدد البروتونات Z) كانت الطاقة سالبةً أكثر ممّا يعني زيادة تأثير النواة على الإلكترون وزيادة جذبها له. قارن بين طاقة إلكترون موجود في المستوى الأول (n=1) في ذرّة الهيدروجين وآخر كذلك في المستوى الأول ولكن في ذرّة الهيليوم. طاقة الإلكترون الأوّل هي(A-) في حين أنّها في الحالة الثانية (4A-).

بزيادة n يزداد بعد الإلكترون عن النواة (المعادلة 5) كما تزداد طاقته (المعادلة 6). تذكّر أنّ -2 أكبر من -4، وعليه فانخفاض القيمة العددية للطاقة بزيادة n الموجودة في المقام في المعادلة (6) يعني زيادة في الطاقة. هذه الزيادة في الطاقة هي التي تمكّن الإلكترون من الابتعاد أكثر عن النواة (جرّب أن ترمي جسماً إلى الأعلى؛ كلّما دفعته بقوّة أكبر، وكانت بذلك الطاقة الحركية المعطاة له أكبر، كلّما ابتعد أكثر نحو الأعلى).

كلّما ازدادت n زادت مستويات الطاقة قرباً من بعضها البعض، كما هو ملاحظ في الرسم التالي.



كيف يفسّر الآن نموذج بور استقرار ذرّة رذرفورد؟ حيث أنّ الإلكترون لا يستطيع أن يمتلك أيّة قيمة شاء من قيم الطاقة فإنّه في دورانه حول النواة في أحد المدارات المسموح بها لا يبعث أشعة كهرومغناطيسية بالرغم من كون حركته معجّلة (متسارعة)، ذلك أنّ الإلكترون بفرض انبعاث أشعّة كهرومغناطيسية منه سيفقد شيئاً فشيئاً جزءاً يسيراً من طاقته ممّا يضع الإلكترون في مستويات طاقة غير مسموح بها.

allowed

Not allowed

allowed

كيف يفسّر نموذج بور كون الطيف الذرّي طيفاً خطّياً؟ لنفرض أنّ الإلكترون انتقل من مستوى طاقة عالٍ (n2=nhigh) إلى مستوى طاقة أخفض (n1=nlow). إنّ فرق الطاقة ، وحسب المسلمة الثالثة (ت) من مسلّمات بور، سينبعث على شكل موجة كهرومغناطيسية ترددها • هو:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{h}\cdot\left(E_{high} - E_{low}\right) = \frac{1}{h}\cdot\left(\frac{-AZ^2}{n_{high}^2} - \frac{-AZ^2}{n_{low}^2}\right) = \frac{AZ^2}{h}\cdot\left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2}\right)$$

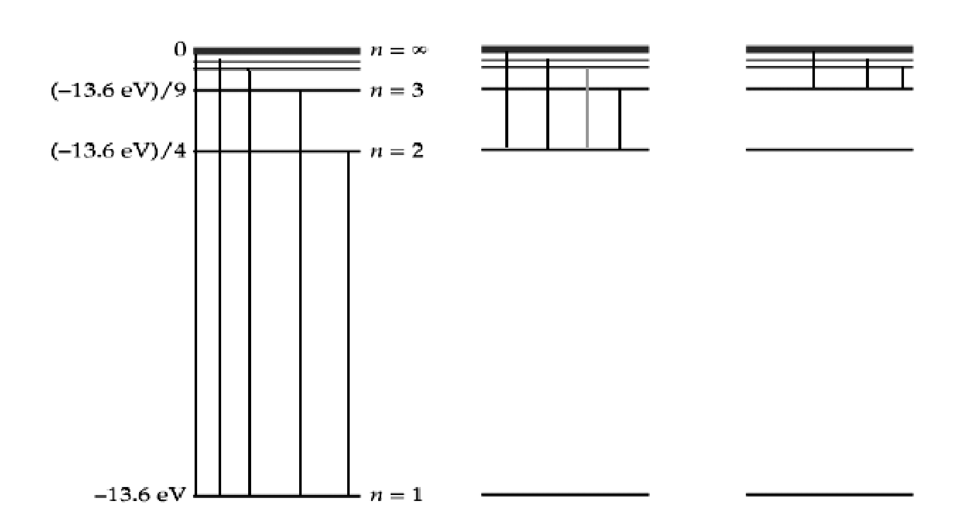
$$From \qquad \nu\cdot\lambda = c \qquad \Rightarrow \qquad \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{AZ^2}{c\,h}\cdot\left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2}\right)$$

$$For\ Hydrogen\ atom: \quad Z = 1 \qquad \Rightarrow \quad \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \frac{A}{c\,h}\cdot\left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2}\right)$$

عند مقارنة المعادلة الأخيرة بمعادلة ريدبيرج نجد أنّهما متطابقتان وأنّ ثابت ريدبيرج ما هو إلاّ: $R = \frac{A}{hc}$ (تأكّد من قيمة R وقارنها بالقيمة المعطاة في الصفحة 21).

يمثّل الرسم التالي ما يسمّى بسلاسل ليمان وبالمر وباشن (Lyman, Balmer and Paschen series) والخاصّة بالطيف الذرّي للهيدروجين. نلاحظ أنّه في سلسلة ليمان ينبعث الضوء نتيجة رجوع الإلكترون من حالته المثارة إلى المستوى الأول (n=1) ويكون الضوء المنبعث من الأشعة فوقالبنفسجية. في سلسلة بالمر يكون رجوع الإلكترون إلى المستوى الثاني (n=2) وتكون الأشعة المنبعثة مرئية. أمّا في سلسلة باشن فتكون الأشعة المنبعثة تحت حمراء حيث يكون الرجوع إلى المستوى الثالث (n=3).



Paschen Series	Balmer Series	Lyman series
Ends at n=3	Ends at n=2	Ends at n=1
Infra-red	visible	UV

تدريب (8): احسب الطول الموجي لأقصر وأطول أشعّة منبعثة في سلسلة بالمر!

نستخدم معادلة ريدبيرج لحساب الطول الموجي ونعوّض nlow=2، حيث أن سلسلة بالمر تنتهي دوماً برجوع الإلكترون إلى المستوى الثاني. نتذكّر أيضاً أنّ سلسلة بالمر تتعلق بذرة الهيدروجين (Z=1).

أقصر أشعة في سلسلة بالمر هي التي تكون طاقتها أعلى ما تكون وتختص بالانتقال من n=∞ إلى n=2(انظر الرسم أعلاه). أمّا الأشعة الأطول في السلسلة فهي التي تكون طاقتها أقل ما يمكن وتختص بالانتقال منn=3 إلى n=2(انظر الرسم أعلاه).

$$\frac{1}{\lambda} = R \cdot \left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda_{\min}} = R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = \frac{R}{4}$$

$$\Rightarrow \qquad \lambda_{\min} = \frac{4}{R} = \frac{4}{1.09678 \times 10^7\ m^{-1}} = 3.647 \times 10^{-7}\ m = 364.7\ nm$$

$$\frac{1}{\lambda_{\max}} = R \cdot \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2} \right) = \frac{5R}{36}$$

$$\Rightarrow \qquad \lambda_{\max} = \frac{36}{5R} = \frac{36}{5 \times 1.09678 \times 10^7\ m^{-1}} = 6.565 \times 10^{-7}\ m = 656.5\ nm$$

تدريب (9): احسب الطول الموجي لأقصر وأطول أشعّة منبعثة في سلسلة ليمان وفي سلسلة باشن!

تدريب (10): احسب طاقة تأيين (Ionization energy) ذرّة هيدروجين في حالة الاستقرار، ثُمّ حدّد أي جزء من الإشعاعات قادر على تأيين ذرة الهيدروجين.

كَوْنُ ذرة الهيدروجين في حالة الاستقرار يعني أنّ الإلكترون موجود في مستوى الطاقة الأقلّ، أي n=1. أمّا التأيين فهو طرد الإلكترون خارج مجال تأثير النواة ممّا يعني نقله إلى المستوى n=∞.

$$\Delta E = A\,Z^2 \cdot \left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2} \right) = A \cdot \left(\frac{1}{n_{low}^2} - \frac{1}{n_{high}^2} \right)$$

$$A = 2.18 \times 10^{-18}\ J$$

$$\Delta E = 2.18 \times 10^{-18} \cdot \left(\frac{1}{1^2} - \frac{1}{\infty^2} \right) = 2.18 \times 10^{-18}\ J = I.E.$$

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{hc}{\Delta E}$$

$$\lambda = \frac{6.6 \times 10^{-34} \times 3.0 \times 10^{8} \quad Js\, ms^{-1}}{2.18 \times 10^{-18}\ J} = 9.08 \times 10^{-8} m = 90.8\ nm$$

$$Any\ \lambda \leq 90.8\, nm \quad will\ ionize\ the\ H - atom.$$

تدريب (11): احسب الطاقة الحركيّة للإلكترون المتأيّن من ذرة هيدروجين مستقرّة تَمّ تعريضُها لأشعة ذات طول موجي مقداره 60 nm.

بالرجوع إلى التدريب (10) نلاحظ أنّ طاقة الفوتون الساقط على ذرّة الهيدروجين أعلى من الطاقة اللازمة لتأيين الإلكترون. سيأخذ الإلكترون ما يحتاجه من طاقة ليتأيّن ويستفيد من الباقي كطاقة حركية.

الطاقة الحركية للإلكترون المتأيّن = طاقة الفوتون الساقط - طاقة التأيّن (K=h••••I.E.)

حقّقت نظرية بور نجاحاً باهراً في تفسير طيف ذرّة الهيدروجين، ولكنّها في المقابل أخفقت إخفاقاً كبيراً عندما حاول بور أن يطبقها على أطياف العناصر الأخرى، وقد أمضى بور سنوات طويلةً بعد ذلك محاولاً تطويرها دونما نجاح. كما حاول علماء آخرون مثل زومرفلد (Sommerfeld) وهايزنبرج (Heisenberg) تطوير نظرية بور فقام الأول بجعل مدارات دوران الإلكترون إهليلجية (elliptical) وسمح الثاني لـn بأن تأخذ أعداداً نصف صحيحة، وبالفعل أحدث هذا التطوير تحسيناً طفيفاً إلاّ أنّه لم يكن مرضياً البتّة.تبيّن فيما بعد أنّ نموذج بور لا يصلح إلاّ للذرّات التي تحتوي على إلكترون واحد وهي ذرّة الهيدروجين وشبيهات ذرّة الهيدروجين أمثال ...He+, Li2+, Be3+, B4+.

ولادة ونشأة ميكانيكا الكمّ

1) تاريخ:

مضى ما يزيد عن سبع سنين على نظرية بور (أو نظرية الكم القديمة كما تسمّى أيضاً) وهي لا تزال في بداية العقد الثاني من القرن العشرين تُرواح مكانها دون تقدّمٍ ملموس يتماشى مع إنجازات الفيزياء من الناحية التجريبية. كان هذا الأمر ممّا أرّق العالم الشاب هايزنبرج (22 سنة) والذي اعتقد أنّه قد آن الأوان لنقلة نوعيّة وتغيير جذري في نمط التفكير.

كان هايزنبرج يرى أنّ المشكلة الحقيقية في نظريّة بور هي تلك المسارات التي نفرض أنّ الإلكترون يدور فيها، فهي ممّا لا يمكن للباحثين التأكّد منه تجريبيّاً، وبدلاً من الاعتماد على مثل هذه الفرضيات "التقليدية" اقترح هايزنبرج الاهتمام أكثر بما يمكن أن يقاس بالتجربة. عكف هايزنبرج على وضع الأسس الرياضية لفكرته، وبالفعل قام بتقديمها، قبل ذهابه في رحلة علميّة طويلة في العام 1923، مكتوبةً لرئيسه في العمل ماكس بورن (MaxBorn) الذي وضعها في الإطار الرياضي الصحيح وقام بنشرها مباشرة. كانت تلك أوّل مرّة يظهر فيها مصطلح ميكانيكا الكمّ (Quantum mechanics).

لم تَلْقَ ميكانيكا الكمّ حماساً لدى الفيزيائيين، فقد كانت مغرقةً في التجريد لا يكاد المتعامل معها يستطيع أن يتخيّل بها أيّ شيء، كانت مجرّد أرقام ومصفوفات! صحيح أنّها تعطي نتائج صحيحة ولكنّها أشبه بآلة لا يُعرف كيف تعمل، تعطيها المعطيات فتعطيك النتائج. كان الفيزيائيون -الجيل القديم منهم بالذات- بحاجة إلى أشياء ملموسة أو على الأقل قابلة للتخيّل، وكان شرودنجر (Schrödinger) أحد هؤلاء الفيزيائيين القدامى فأخذ يبحث عن مسلك أقل تجريداً وأكثر قبولاً من ميكانيكا هايزنبرج وبورن (والتي عرفت فيما بعد بميكانيكا المصفوفات Matrix mechanics لاعتمادها من الناحية الرياضية على المصفوفات)،

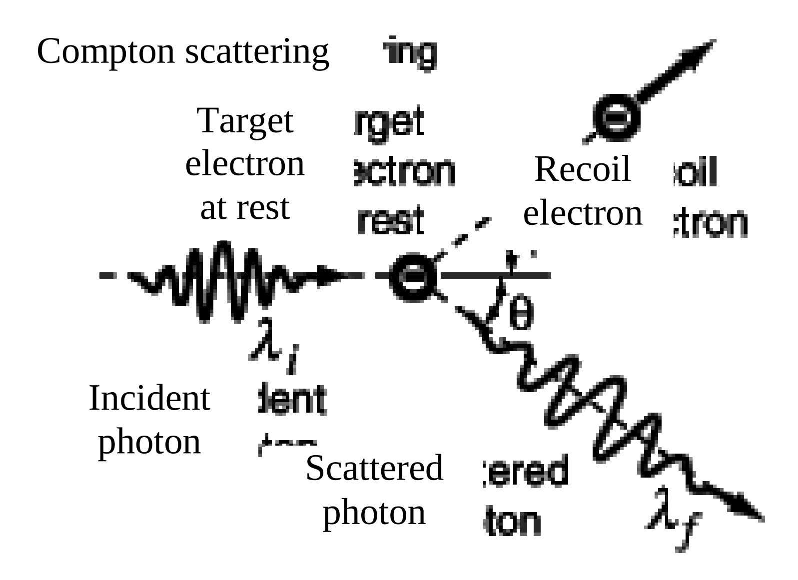
فكان أنْ وجد شرودنجر ضالّته المنشودة في فرضية دو بروليّ (De Broglie) واضعاً بذلك الأساس لما عرف فيما بعد بميكانيكا الأمواج (Wave mechanics).

2) فرضيّة دو برولّي

في بداية القرن التاسع عشر كان النقاش محتدماً بين الفيزيائيين على طبيعة الضوء، موجات هو أم جسيمات؟ انحسم النقاش (مؤقّتاً) بتجربة يونغ (Young) والتي برهن فيها على أن الأشعة الضوئية الصادرة من مصدرين مختلفين تتداخل مع بعضها تداخلات هدّامة وبنّاءة (constructive & destructive interference) وأنّه لا يمكن تفسير هذه الظاهرة إلاّ إذا اعتُبر الضوء موجاتٍ.

في المقابل لا يمكن تفسير نتائج تجارب التأثير الضوئي إلاّ إذا اعتبر الضوء جسيمات صغيرة (سمّيناها الفوتونات). كما أكّدت التجارب التي أجراها كومبتون (Compton) في العام 1922 أنّ الفوتونات هذه جسيمات حيث أنّها تملك عزماً (زَخَماًmomentum)، فعند اصطدام الضوء بجسيمات خفيفة كالإلكترونات مثلاً فإنّ الإلكترونات تغيّر مسارها، كما أنّ الضوء الساقط على هذه الالكترونات يتغيّر طوله الموجي حسب ما يقتضيه قانون حفظ العزم،

ممّا يشير أنّ "جسيمات" الضوء نقلت جزءاً من عزمها إلى الالكترونات وفقدت بذلك جزءاً من طاقتها فطالت موجتها (تصادم مرن elasticcollision).



نظر عالم الرياضيات دو بروِّلي متأمّلاً في هذه التجارب المتعلّقة بطبيعة الضوء والتي تشير إلى أنّ الضوء ذو طبيعة ثنائية، فتارةً يمكن اعتباره موجة وتارةً يمكن اعتباره جسيمات وتساءل فيما إذا كان من الممكن أن يُوسّع مفهوم الطبيعة الثنائية ليشمل الجسيمات الأخرى مثل الالكترونات على سبيل المثال. ولكن ما الذي يمكن أن يربط بين الأمواج والجسيمات؟

قدّمت النظرية النسبية لآينشتاين جواباً مقنعا للسؤال الفائت: إنّها الطاقة! فالكتلة – وهي صفة من صفات الأجسام- ما هي إلاّ شكل من أشكال الطاقة، وقد لخّص آينشتاين هذه الحقيقة في معادلته المشهورة والتي تقرّر أنّ محتوى طاقة أيّ جسم يساوي كتلة ذلك الجسم مضروباً بمربّع سرعة الضوء. وحيث أنّ الفوتون له طاقة، فهو ولا شكّ له كتلة وبالتالي له عزم (تذكّر أنّ العزم يساوي الكتلة مضروبةً بالسرعة :(p=m×v

$$E = mc^2 = (mc)\cdot c = p \cdot c$$

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

$$p \cdot c = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv}$$

حسب ما تقتضيه معادلة دو بروليّ (المعادلة الأخيرة) فإنّ أيّ جسمٍ يتحرك يمكن اعتباره موجة!! حتّى الأجسام الضخمة يمكن أن نعتبرها موجة!!!!

تدريب (1): احسب طول الموجة التي يمثّلها لاعب كرة قدم كتلته 60 كغم يتحرّك في الملعب بسرعة 10 كم/ساعة؟

$$v = 10\,km/h = \frac{10000\ m}{3600\ s} = 2.778\ m/s$$

$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6\times10^{-34}\ Js\ \ s}{60\times2.778\ \ kg\,m} = 3.96\times10^{-35} m$$

نلاحظ في المثال السابق أنّ طول هذه الموجة التي يمثّلها اللاعب ضئيلة جدّاً بحيث لا تحمل أيّ معنى. ولهذا فإنّ الطبيعة الموجيّة لمثل هذه الأجسام الكبيرة لن تظهر أبداً للعيان ولهذا لا يحصل "تداخل" بين لاعبي كرة القدم في الملعب بنّاءً كان أم هدّاماً.

تدريب (2): احسب كتلة فوتون طوله الموجي 450 nm.

تدريب (3): احسب الطول الموجي لإلكترون واقع تحت تأثير جهد كهربائي مقداره 100 V.

تتحوّل طاقة الوضع الكهربائية كلّيّةً إلى طاقة حركة:

$$E_{potential} = E_{kinetic}$$

$$e\times V = \frac{1}{2} m_e v^2$$

$$v = \sqrt{\frac{2\times e\times V}{m_e}} = \sqrt{\frac{2\times(1.6\times10^{-19})\times100\quad VAs}{9.11\times10^{-31}\quad kg}} = 5926738.98\ m/s$$

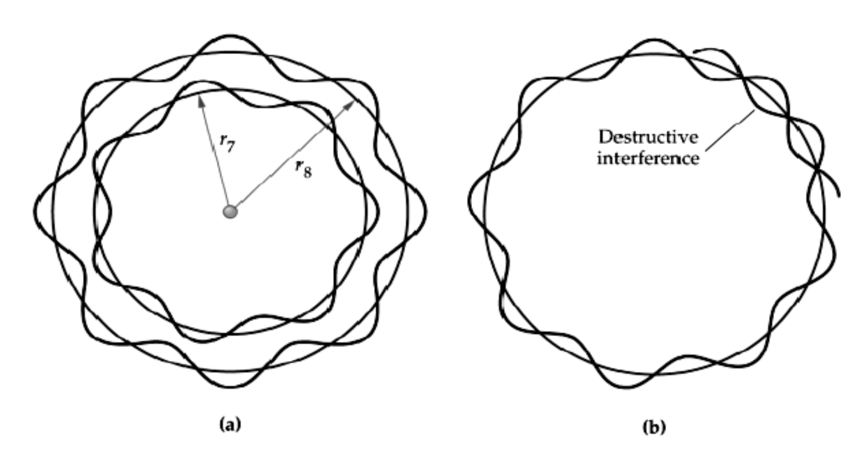
$$\lambda = \frac{h}{mv} = \frac{6.6\times10^{-34}\,Js\qquad s}{(9.11\times10^{-31})\times5926738.98\quad kg\,m} = 1.22\times10^{-10}\,m = 1.22\ Angstrom$$

واضح من جواب السؤال السابق أنّ الطول الموجي للإلكترون المتسارع يقع ضمن أشعّة إكس(X-ray)، ومن المعروف أنّ أشعّة إكس تستخدم في تحديد البناء البلوري للأجسام الصلبة، فهل يمكن استخدام الإلكترونات المعجّلة بدلاً من أشعة إكس لهذا الغرض؟

في العام 1927 قام العالمان ديفيسون (Davisson) وجرمر (Germer) بإجراء تجارب حيود (Diffraction) لإلكترونات معجّلة باتجاه صفيحة من النيكل، وقد وجد العالمان أنّ هذه الإلكترونات عند اصطدامها بصفيحة النيكل يحدث لها حيود وينتج عنها أمواج تتداخل فيما بينها تداخلات هدّامة وبنّاءة تؤدّي إلى ظهور "نمط حيود" تماماً كالذي تنتجه أشعّة إكس. لقد استطاع العالمان تأكيد فرضية دو بروليّ وإثبات أنّها ليست وهماً رياضيّاً بل حقيقة عمليّة. ومن الجدير بالذكر أنّ المايكروسكوب الإلكتروني يعتمد في مبدأ تشغيله على حقيقة أنّ الإلكترونات هي أمواج.

من الواجب ذكره في هذه المرحلة أنّ فرضيّة دو بروليّ قدّمت تفسيراً علميّاً لبعض مسلّمات نظرية بور. فبور لم يقدّم أيّ تفسير لماذا يجب أن يكون العزم الزاويّ من مضاعفات $h/2\pi$، ولماذا تكون الالكترونات في مدارات محدّدة، كما أنّه لم يقدّم تفسيراً حقيقيّاً لماذا لا تُصدر الإلكترونات أشعّةً كهرومغناطيسيّة عند دورانها حول النواة. وسنوجز فيما يلي نتائج فرضيّة دو بروليّ فيما يخصّ نظرية بور:

يوضّح الرسم التالي أنّ محيط المدار الموجود فيه الإلكترون يجب أن يكون من مضاعفات الطول الموجي لذلك الإلكترون وإلاّ تداخلت موجة الإلكترون مع بعضها تداخلاً هدّاماً ممّا يؤدّي إلى فناء الالكترون (b). من هذا نستنتج أنّ هناك مدارات محدّدة يتواجد فيها الإلكترون.



رياضيّاً يكتب الشرط أعلاه على النحو التالي:

$$2\pi r = n\lambda$$

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

$$2\pi r = n\frac{h}{mv}$$

$$mvr = L = n\frac{h}{2\pi}$$

ومنه يتبيّن أنّ العزم الزاويّ من مضاعفات $h/2\pi$.

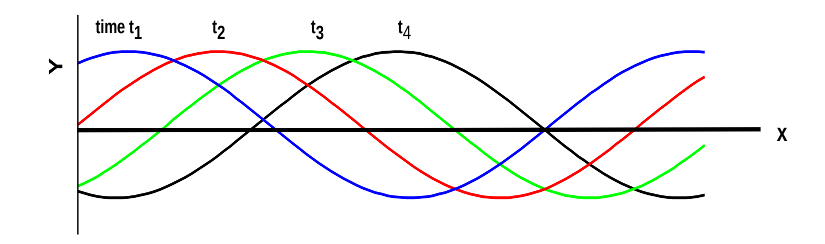
لا تصدر الإلكترونات خلال دورانها حول النواة موجات كهرومغناطيسيّة لأنّها تكون في طبيعتها الموجيّة، فهي موجة لا شحنة متحرّكة.

3) معادلة شرودنجر

ولكن إذا كان الإلكترون موجة، فكّر شرودنجر، فإنّنا ولا شكّ نستطيع أن نطبق عليه معادلة الموجات:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2}\frac{\partial^2 y}{\partial t^2}$$

المعادلة السابقة هي معادلة موجة في بُعدٍ واحد، بمعنى أنّ الموجة تتحرّك فقط في اتّجاهٍ واحد، وليكن في اتّجاه محور السينات x-axis. تمثّل c في المعادلة أعلاه السرعة التي تتحرّك بها الموجة والتي تساوي سرعة الضوء في حالة الأمواج الكهرومغناطيسيّة. أمّا y فتسمّى الإزاحة. ولتوضيح معنى الإزاحة وتأثّرها بالزمن t والمسافة x التي تقطعها الموجة نتأمّل في الموجة الناتجة عن إلقاء حجر في بركة ماء، والمتمثّلة بـ"القمم والوديان" التي تبدأ بالتحرك بعيداً عن مركز إلقاء الحجر.



تسمّى الموجة الناتجة من إلقاء حجر في الماء موجةً عرضيّة لأنّ جزيئات الماء لا تتحرّك باتّجاه الموجة(x) وإنّما تكون حركتها عموديّةً على اتّجاه الموجة، فالجزيئات تتحرّك إلى الأعلى وإلى الأسفل في الاتّجاه y، ويطلق على المسافة التي تقطعها الجزيئات فوق وتحت مستوى الماء الساكن (مستوى الصفر) قبل إلقاء الحجر مصطلح الإزاحة وتكون الإزاحة سالبة إذا كانت الجزيئات تحت مستوى الماء الساكن وموجبةً إذا كانت فوقه. ونلاحظ من الرسم أعلاه أنّ مقدار الإزاحة يعتمد على أمرين اثنين: الأول هو بعد الجزيئات، x، عن مركز الموجة (موضع إلقاء الحجر) والثاني هو الزمن، t، بعد إلقاء الحجر.ت

فنرى في الرسم أنّه عند نقطة زمنيّة محدّدة (t1 مثلاً) تختلف قيمة الإزاحة y بحسب قيمة x، كما وأنّه عند قيمة محدّدة لـ x فإنّ الإزاحة تتغيّر مع مرور الزمن (من t1 إلى t4)[1].

اقترح شرودنجر أن يُعوّض في معادلة الأمواج بدلاً من الإزاحة دالّة أخرى تمثّل الموجة الإلكترونيّة وأعطيت هذه الدالّة الرمز •، وتسمّى أيضاً الدالّة الموجيّة:

$$\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 \psi}{\partial t^2}$$

من الناحية الرياضيّة فإنّ المعادلة أعلاه هي معادلة تفاضليّة جزئيّة من الدرجة الثانية، ويأخذ الحلّ العام لمثل هذه المعادلات الشكل التالي:

$$\psi(x,t) = C\, e^{i(kx - Qt)}$$

وبالنسبة للموجات فإنّ:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \qquad Q = \omega = 2\pi\nu \qquad C = amplitude$$

1. الموجات الكهرومغناطيسـيّة هي كذلك موجات عرضـيّة مع الاختلاف أنّه لا توجد جزيئات تتحرّك وإنّما الإزاحة تكون في مقدار الحقل الكهربائي وكذلك الحقل المغناطيسي للموجة الكهرومغناطيسية.

يتمّ الآن تعويض الطول الموجي للإلكترون من معادلة دو بروئّي وتردد موجته من معادلة بلانك:

$$\lambda = \frac{h}{p} \qquad \Rightarrow \qquad k = \frac{2\pi p}{h}$$

$$\upsilon = \frac{E}{h} \qquad \Rightarrow \qquad Q = \frac{2\pi E}{h}$$

تصبح بذلك الدالة •على النحو التالي:

$$\psi(x,t) = C \cdot e^{2\pi i x p_x / h} \cdot e^{-2\pi i E t / h} \qquad .....(2.1)$$

$$\psi(x,t) = \psi(x) \cdot \phi(t)$$

$$\psi(x) = C \cdot e^{2\pi i x p_x / h} \qquad \phi(t) = e^{-2\pi i E t / h} \qquad ...(2.2)$$

نلاحظ أنّه في المعادلة الأخيرة تمّ قصر p على مركّبتها في البعد x (px) حيث أنّ الموجة موجودة فقط في البعد x. كما نلاحظ أنّنا قمنا بتقسيم الدالة الكلّيّة إلى دالّتين فرعيّتين، إحداهما تعتمد فقط على المكان (x) والأخرى تعتمد فقط على الزمن (t).

نقوم الآن باشتقاق الدالة الكلية بالنسبة للزمن:

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = C \cdot e^{2\pi i x p_x / h} \cdot \left(-\frac{2\pi i E}{h} e^{-2\pi i E t / h} \right)$$

$$\frac{\partial \psi(x,t)}{\partial t} = -\frac{2\pi i E}{h} \cdot \psi(x,t)$$

$$-\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial [\psi(x,t)]}{\partial t} = E \psi(x,t)$$

نرمز للعملية الرياضية على يسار المعادلة الأخيرة والتي أخضعت لها الدالة الكلية بالرمز $\hat{H}$، وتصبح المعادلة على النحو التالي:

$$\hat{H} \equiv -\frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial t} \qquad \text{..........(2.3)}$$

$$\Rightarrow \qquad \hat{H}\psi(x,t) = E\psi(x,t)$$

نتنبّه إلى أنّه لا يمكننا "شطب" • من طرفي المعادل فـ $\hat{H}$ ليست شيئاً مستقلاً بل هي عملية رياضية مثل عملية إيجاد الجذر التربيعي في المعادلة 1×1=1√، إذ لا يمكننا أن "نشطب" الواحد من كلا الطرفين

ونحصل على 1= √. نرمز بشكلٍ عام لأي عملية رياضية بحرف لاتيني كبير فوقه "قبّعة"($\hat{O}$) ويسمّى مؤثّراً رياضيّاً (mathematicaloperator). وحسب المعادلة الأخيرة فإنّ $\hat{H}$ هي المؤثّر الرياضي الذي إذا أُخضعت له الدالة الكلية فإنّه يُنتِج نفس الدالة مضروبة بالطاقة، وتسمّى $\hat{H}$ لذلك بالمؤثّر الهاميلتوني.

4) المؤثّرات في ميكانيكا الكمّ

تلعب المؤثّرات الرياضية دوراً مركزيّاً في ميكانيكا الكمّ، فهي تمكّننا من معرفة أيّة صفة فيزيائية للنظام الذي ندرسه. كلّ ما علينا القيام به هو معرفة الدالّة • التي تصف النظام ومن ثَمّ نقوم بتشغيل المؤثر الرياضي الخاص بتلك الصفة على الدالة • لنحصل على قيمة الصفة الفيزيائية التي نرغب في معرفتها.

لنقل مثلاً إنّنا نريد معرفة العزم، p، لنظامٍ ما، ولنفرض أنّ المؤثر الرياضي الخاص بالعزم معروف لدينا وليكن $\hat{p}$. في حالة العزم بالذات، سنجد أنّ تشغيل المؤثر $\hat{p}$ على الدالة • ينتج الدالة •مضروبة بالعزم، أي:

$$\hat{p}\psi = p\psi \quad (2.4)......$$

ولكن كيف نعرف كُنْهَ المؤثر $\hat{p}$ ؟ للإجابة عن هذا السؤال نقوم باشتقاق الدالة الكلّية ••x•t• بالنسبة لـ x:

$$\frac{\partial\psi(x,t)}{\partial x}=C\cdot e^{-2\pi iEt/h}\left(2\pi i\frac{p_x}{h}\cdot e^{2\pi ixp_x/h}\right)=2\pi i\frac{p_x}{h}\psi(x,t)$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi}{\partial x}=p_x\psi \qquad \Rightarrow \hat{p}_x=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad ....(2.5)$$

المعادلة الأخيرة إذاً، تعطينا مقدار المؤثّر الخاص بالمركّبة السينية للعزم. بنفس الطريقة نحصل على المؤثّرين الخاصّين بالمركّبتين الأخريين للعزم:

$$\hat{p}_y=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial y} \qquad \hat{p}_z=\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial z}$$

وعلى هذا فإنّ المؤثّر الخاص بالعزم الكلّيّ هو:

$$\vec{p}=\vec{p}_x+\vec{p}_y+\vec{p}_z$$
$$\hat{p}=\hat{p}_x+\hat{p}_y+\hat{p}_z$$
$$\hat{p}=\frac{h}{2\pi i}\left(\frac{\partial}{\partial x}+\frac{\partial}{\partial y}+\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

في الغالب نستطيع معرفة المؤثّر الخاص بأية صفة فيزيائية وذلك من القانون الفيزيائي التقليدي الخاص بتلك الصفة. لنقل مثلاً أنّنا نريد معرفة المؤثّر الخاص بطاقة الحركة. نعرف من الفيزياء التقليدية أنّ طاقة الحركة تساوي:

$$E_{kinetic} = K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{p^2}{2m}$$

$$\hat{K} = \frac{\hat{p}^2}{2m} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\nabla^2$$

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} = \nabla^2 \qquad \textit{Laplacian Operator}$$

بالإضافة للمؤثّرات الرياضية الخاصة بالعزم وطاقة الحركة نذكر أيضاً المؤثّرين التاليين:

الصفة الفيزيائية	رمزها	المؤثر
الموقع (المكان)	x	x
طاقةالوضع	V	V

بإمكاننا الآن تحديد المؤثّر الخاص بالطاقة الكلّيّة للنظام والمتمثّلة بمجموع طاقتي الوضع والحركة. هذا المؤثّر هو المؤثّر الهاميلتوني:

$$E_{total} = E_{kinetic} + E_{potential} = K + V$$

$$\hat{H} = \hat{K} + \hat{V} = -\frac{h^2}{8m\pi^2}\nabla^2 + V \qquad ......(2.6)$$

بمقارنة المعادلتين (2.6) و(2.3) نستنبط أنّ:

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial t}$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z,t)\right]\psi(x,y,z,t) = E\psi(x,y,z,t) = -\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\psi(x,y,z,t)}{\partial t} \qquad .....(2.7)$$

من الواجب ذكره بالنسبة للمؤثّرات أنْ ليس كلّ الصفات الفيزيائيّة تنطبق عليها المعادلة (2.4). نميّز هنا بين حالتين:

الصفة الفيزيائية تنطبق عليها المعادلة (2.4)، أي أنّ

$$\hat{F}\psi = F\psi$$

حيث أنّ $\hat{F}$ هو المؤثر الخاص بالصفة الفيزيائية F. في هذه الحالة فإننا عندما نقوم بقياس القيمة الفيزيائية F، نحصل في كلّ مرّة على نفس القيم المحدَّدَة للصفة F، وحسب ما تحدده المعادلة.•الطاقة والعزم من هذه الصفات.

الصفة الفيزيائية لا تنطبق عليها المعادلة (2.4). في هذه الحالة فإنّنا عندما نحاول قياس F، فإنّنا كلّ مرة نقوم فيها بالقياس نحصل على قيمة مختلفة بعض الشيء عن التي قبلها ممّا يعني أنّ هناك توزيعاً إحصائياً لقيم F، عندها نستطيع حساب متوسط حسابي أو ما يسمّى بالقيمة المتوقّعة (expectation value) لقيم F على النحو التالي:

$$\overline{F} \equiv < F > = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{F} \psi \, d\tau}{\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \psi \, d\tau} \qquad (2.8)........$$

•• هي الدالة القرينة (conjugate function) بالنسبة للدالّات المركبة (complex functions) والتي تحتوي على العدد التخيّلي i. ويتمّ تعويضها في المعادلة إذا كانت الدالة مركّبة، أمّا إذا كانت الدالة • حقيقية فإنّ الدالة القرينة •• هي نفس الدالة •، ••••.

[تكتب الأعداد المركبة على الصورة a+bi حيث أنّ a و b هي أعداد حقيقية و i هي $\sqrt{-1}$. عند تربيع هذا العدد فإنّ i لا تختفي(a+bi)(a+bi)=a2+2abi-b2، أمّا إذا ضربنا (a-bi)بـ(a+bi) فإنّنا نحصل على (a2-b2) ويختفي بذلك العدد التخيّلي i. يُسمّى (a-bi) بالعدد القرين لـ (a+bi). وبنفس الطريقة فإنّ الدالة (e-iy) هي القرينة للدالة (eiy• لأنّ حاصل ضربهما يؤدي إلى اختفاء i بخلاف ما إذا ضربت الدالة بنفسها.]

هناك صفات عديدة هامّة فيما يخصّ المؤثّرات تشترطها ميكانيكا الكم لا مجال الآن لذكرها ولكن تجدر الإشارة إلى صفة التبادليّة في المؤثّرات لما يترتّب عليها من أهمّية. لنفرض أنّ المؤثر $\hat{F}$ هو المؤثر الخاص بالصفة الفيزيائية F، وأنّ المؤثر $\hat{O}$ هو المؤثر الخاص بالصفة الفيزيائية O؛ يكون المؤثّران تبادليّين إذا تحقّق الشرط التالي:

$$\hat{F}\left(\hat{O}\psi\right)=\hat{O}\left(\hat{F}\psi\right)$$

بمعنى أنّه لا فرق فيما إذا "شُغِّل" المؤثّر $\hat{O}$ أوّلاً على الدالة • ومن ثَمّ "شُغِّل" المؤثّر $\hat{F}$ على الناتج أو العكس (مثل 3×5=5×3). في مثل هذه الحالة يمكن قياس الصفتين الفيزيائيتين F و • في نفس الوقت بدقة. أمّا إذا لم يتحقّق شرط التبادليّة فلا يمكن قياس الصفتين في نفس الوقت بدقّة وإنّما تكون مَعْرِفة صفة على حساب معرفة الأخرى.

5) عَوْدٌ إلى معادلة شرودنجر وصفات الدالة الموجية

تسمّى المعادلة (2.7) معادلة شرودنجر المعتمدة على الزمن (time-dependent).في حالات كثيرة يكون النظام مستقراً (stationary) ممّا يعني أنّ النظام لا يتغيّر مع الزمن، عندها تكون الدالة الفرعية (t)•ثابتة لا متغيرة ويمكن بالتالي حذفها من طرفي المعادلة لنحصل على معادلة شرودنجر غير المعتمدة على الزمن (time-independent) (2.9):

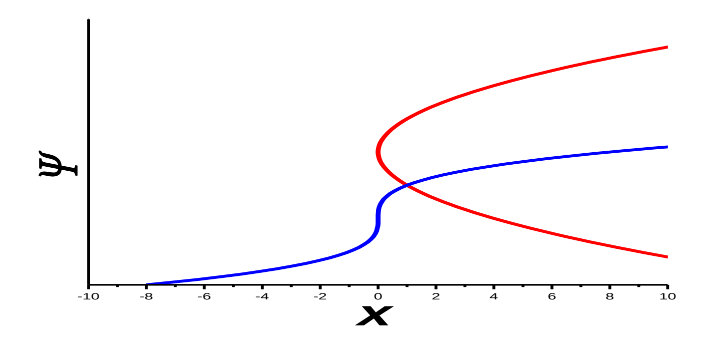
$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2+V(x,y,z,t)\right]\psi(x,y,z,t)=E\psi(x,y,z,t)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2+V(x,y,z,t)\right]\psi(x,y,z)\phi(t)=E\psi(x,y,z)\phi(t)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2+V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \qquad ....(2.9)$$

تنبع أهمّية معادلة شرودنجر من أنّها -إذا استطعنا حلّها- نحصل على الدالة • والتي بدورها هي مصدر كلّ المعرفة عن صفات النظام الفيزيائية. إلاّ أنّ حلّ معادلة شرودنجر ليس سهلاً كما قد يبدو للوهلة الأولى، بل على العكس تماماً. وفي معظم الأحيان يكون الحلّ مضبوطاً (exact) متعذّراً، الأمر الذي أدّى إلى تطوير طرق حلّ تقريبية لإعطاء جواب تقريبي. وممّا يساعد على الحلّ أنّ هناك شروطاً رياضية يجب توفّرها في الدالة الموجية حتى تكون مقبولة نوجزها فيما يلي:

أ. أن تكون الدالة أحاديّة القيمة (single-valued)، بمعنى أنّه لكلّ قيمة محدّدة من x هنالك قيمة واحدة فقط   ا••.• يمثّل الرسم التالي دالّتين، إحداهما أحادية القيمة (الأزرق) والأخرى متعدّدة القيمة (الأحمر) حيث نجد في الأخيرة أنّ هناك قيمتين مختلفتين لـ •لنفس القيمة من x، مثلاً x=6.

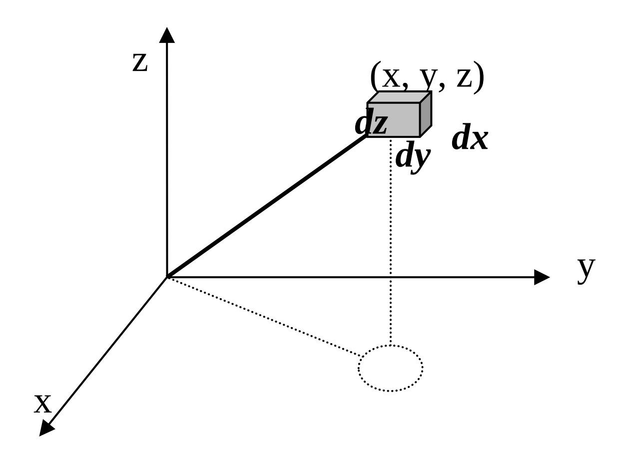


ولكن لماذا يشترط في الدالة الموجية أن تكون أحادية القيمة؟ إنّ الدالة الموجية هي مجرّد دالّة رياضيّة لا تحمل أيّ معنىً فيزيائيّ، وممّا يدل على ذلك أنّ الدالة الموجيّة تحتوي في كثيرٍ من الأحيان على أعداد خياليّة. إلاّ أنّ العالم ماكس بورن أعطى مربّع الدالة الموجيّة •• (أو حاصل ضرب الدالة بقرينتها إنْ كانت مركّبة •••) معنىً فيزيائياً هو احتمالية تواجد الجسم الموصوف بهذه الدالة في نقطة مكانيّة محدّدة (ونقطة زمانيّة محدّدة إذا لم تكن الحالة الموجود فيها ذلك الجسم مستقرّة). فإذا عرفنا الدالة الموجية الخاصة بإلكترون يدور حول نواة ذرة الهيدروجين فإنّنا نستطيع أن نعرف من مربّع الدالة الموجية احتمالية تواجد الإلكترون في الأمكنة المختلفة المحيطة بالنواة. نعبّر رياضيّاً عن هذه الفكرة بالمعادلة التالية:

$$P(x,y,z) = \psi^2 d\tau \qquad\qquad P(x,y,z) = \psi\psi^* d\tau$$

$$d\tau = dx \cdot dy \cdot dz$$

حيث أنّ P هي احتمال تواجد الجسم في حجم غير متناه في ضآلته (d•) عند النقطة (x,y,z) في الفضاء.



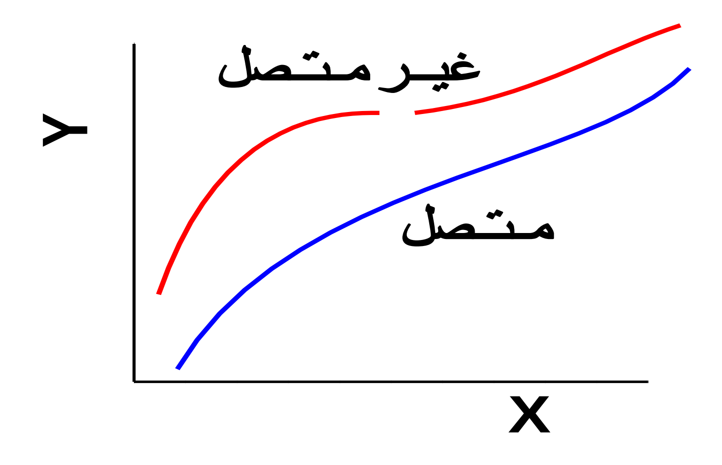
ويطلق أيضاً على مربّع الدالة الموجية ••(•••) مصطلح كثافة الاحتمالية •(probability density) لأنّه حاصل قسمة الاحتمالية على الحجم كما يتّضح من المعادلة السابقة:

$$\psi^2 = \frac{P(x,y,z)}{d\tau} \qquad\qquad \psi\psi^* = \frac{P(x,y,z)}{d\tau}$$

إذا أقررنا بصحة تفسير بورن لمربع الدالة الموجية، وجب أن تكون الدالة الموجية أحادية القيمة، إذ لو كانت متعددة القيمة (قيمتان مختلفتان ل••) لوجب أن يكون هناك احتمالان مختلفان لتواجد الجسم في نفس النقطة، وهذا بالبداهة مرفوض.

يجب أن تكون الدالة الموجية • متّصلة (continuous)

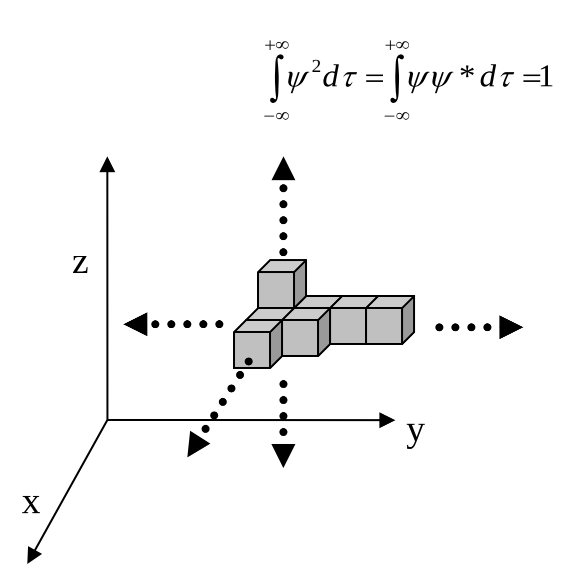
وكذلك أنْ تكون مشتقتها متّصلة، فهذا ممّا يضمن قابلّيتها للاشتقاق وهو ما نحتاجه في معادلة شرودنجر. كما أنّ كون الدالة غير متّصلة يؤدّي إلى كون احتمال تواجد الجسم في نقطة عدم الاتصال غير معرّف.



يجب أن يكون لتكامل مربع الدالة الموجية قيمة معرّفة وليس ما لا نهاية (quadratically integrable). كما أنّ الدالة نفسها يجب أن تكون معرّفة في كلّ نقطة ولا يجوز أن تكون مالانهاية وإلاّ كان احتمال تواجد الجسيم في تلك النقطة مالانهاية وهو أمر غير مقبول فيزيائيّاً.

نتساءل الآن: ما هو احتمال أن نجدَ مثلاً الإلكترون الدائر حول نواة ذرة الهيدروجين في الفضاء الممتدّ إلى المالانهاية؟ نحن لا نشكّ بوجود ذلك الإلكترون، نحن متأكّدون من أنّه موجود في كوننا، وعلى هذا فاحتمال وجوده في الفضاء الممتدّ إلى المالانهاية حول نواة الهيدروجين هو 100% أو 1. وإذا كان احتمال تواجد الإلكترون في الحجم d• الموجود عند النقطة (x,y,z) في الفضاء هو $P(x,y,z)=\psi^2 d\tau$، فإنّ احتمال تواجد الإلكترون في الفضاء الممتدّ إلى المالانهاية هو مجموع احتمالات تواجده في كلّ الأحجام d• المتراصّة حول بعضها مكوّنةً الفضاء إلى المالانهاية. والمجموع في لغة الرياضيات هو التكامل، إذاً

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi\psi^* d\tau = 1$$



تُسمّى المعادلة الأخيرة شرط العيارية (Normalization condition)، وهي السبب فيما اشترط سابقاً من كون مربّع الدالة الموجية قيمة معرّفة لا مالانهاية.

6) شرط التعامد (Orthogonality condition)

عند تشغيل مؤثّر ما ($\hat{O}$) على دالّة ما (f) ويكون ناتج تلك العملية الرياضية هو نفس الدالة f مضروبة بعدد (•)، فإنّ المعادلة التي تمثّل العمليّة أعلاه تسمّى معادلة القيمة المميّزة أو معادلة القيمة الذاتيّة (eigenvalue equation). تسمّى الدالة f الدالة المميزة (أو الذاتيّة) (eigenfunction) للمؤثر $\hat{O}$، كما يسمّى العدد • بالقيمة المميّزة (eigenvalue).

$$\hat{O}\, f = \lambda \cdot f$$

إنّ الهدف من حلّ معادلات القيمة المميزة هو معرفة أي الدالاّت هي دالاّت مميزة للمؤثّر المستخدم، ومن ثَمّ معرفة القيمة المميزة لكل دالّة مميزة. وعندما نقوم بحلّ معادلات القيمة المميزة فإنّنا نحصل على ما لانهاية من الدالاّت التي تصلح لأنْ تكون دالاّت مميزة، وهنا نفرّق بين حالتين:

أنْ يكون لكلّ دالة مميزة قيمة مميزة تختلف عن الأخرى.

أنْ يكون لدالاّت مميّزة مختلفة نفس القيمة المميّزة، وهنا نتكلّم عمّا يسمّى بحالة التفسّخ (degeneracy).

لتوضيح المفاهيم السابقة نتأمّل في معادلة شرودنجر. إنّ معادلة شرودنجر هي معادلة قيمة مميّزة كما هو واضح، حيث أنّ المؤثّر المستخدم هو مؤثّر الطاقة والقيمة المميّزة هي طاقة النظام. ولنكون أكثر تحديداً، نتأمّل في معادلة شرودنجر الخاصّة بذرّة الهيدروجين.

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\hat{H}\psi_n = E_n\psi_n$$

يرمز الحرف n الذي تمّت إضافته في المعادلة إلى أنّ هناك عدة دالاّت (n من الدالاّت) تصلح لأن تكون دالات مميّزة، وأنّ هناك قيمة مميّزة من الطاقة لكل دالّة مميّزة. ويوضّح الجدول التالي بعضاً من هذه الدالاّت المميّزة وطاقتها لإلكترون ذرة الهيدروجين:

n	الدالّة المميزة	القيمة المميزة
1	•1s	E1s
2	•2s	E2s
3	•2px	E2p
4	•2py	E2p
5	•2pz	E2p
6	••s	E3s

نلاحظ في الجدول أعلاه أنّ هناك ثلاث دالات مميزة لها نفس القيمة المميزة وهي الدالات الخاصة بالفلك p. نقول إنّ الأفلاك px وpy وpz متفسّخة (degenerate).

في حال الدالاّت المميّزة غير المتفسخة (non-degenerate) ينطبق شرط التعامد: لتكن i• دالة مميزة و j• دالة مميزة أخرى لها قيمة مميزة مختلفة عن تلك التي للدالة i•. ينصّ شرط التعامد على أنّ

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_j \psi_i \, d\tau = 0 \qquad \int_{-\infty}^{\infty} \psi_j^* \psi_i \, d\tau = 0$$

أمّا شرط العياريّة فيكون:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^2 d\tau = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^* \psi_i \, d\tau = 1$$

تدريب (4): أيّ من الدالات التالية هي دالّة مميّزة للمؤثّر $\frac{d}{dx}$، وأيّ منها هو دالّة مميّزة للمؤثّر $\frac{d^2}{dx^2}$. احسب القيمة المميّزة إنْ أمكن.

أ. eikx   ب. cos(kx)   ج. k

د. kx   هـ. e-ax2

نسأل أنفسنا: هل تنطبق معادلة القيمة المميّزة على الدالاّت المذكورة؟ نجرّب!

$$\frac{d}{dx}\left(e^{ikx}\right) = ik\, e^{ikx}$$
$$\frac{d}{dx} f = \lambda f$$
$$yes, \quad eigenvalue \ \lambda = ik$$

نكمل الحلّ بنفس الطريقة للدالاّت الأخرى وكذلك للمؤثّر الثاني.

تدريب (5): هل تصلح الدالة eikx لأن تكون دالّة موجيّة؟ وضّح إجابتك!

تدريب (6): أوجد في كلٍّ من الدالات التالية قيمة الثابت A بحيث تكون الدالة عياريّة.

أ. Ae-kx=• (0 ≤ x <∞) ب. Asin(ax/L)••• (0 ≤ x ≤ L)

$$\int_0^\infty \left(Ae^{-kx}\right)\cdot\left(Ae^{-kx}\right)dx = 1$$

$$A^2\int_0^\infty e^{-2kx}dx = -\frac{A^2}{2k}\left[e^{-2kx}\right]_0^\infty = -\frac{A^2}{2k}\left[0-1\right] = \frac{A^2}{2k} = 1$$

$$A = \pm\sqrt{2k}$$

تدريب (7): هل تصلح الدالة sin(ax/L) لأن تكون دالّة موجيّة؟ وضّح إجابتك!

تدريب (8): هل الدالّتان 2e-2x و 4e-8x متعامدتان (0 ≤ x <∞)؟ وضّح إجابتك!

7) مبدأ عدم التأكّد لهايزنبرج (Heisenberg Uncertainty Principle)

هل بالإمكان أن نحدد في نفس الوقت مكان وسرعة أي جسم بدقّة كبيرة؟ للإجابة على هذا السؤال نحتاج –حسب قواعد ميكانيكا الكم- إلى معرفة فيما إذا كان المؤثر الخاص بالمكان والمؤثّر الخاص بالعزم (العزم=السرعة مضروبة بالكتلة) تبادليّين، كما قدّمنا عند الكلام على المؤثّرات(ص 37).لنجرّب ذلك على أيّ جسم موصوف بالدالّة الموجية •:

$$\hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial x} \qquad\qquad \hat{x} = x$$

$$\hat{x}\left(\hat{p}_x \psi\right) = \hat{x}\left(\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) = x\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x\left(\hat{x}\psi\right) = \hat{p}_x\left(x\psi\right) = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\left(x\cdot\psi\right)}{\partial x} = \frac{h}{2\pi i}\left(\psi + x\frac{\partial \psi}{\partial x}\right) = \frac{h}{2\pi i}\psi + x\frac{h}{2\pi i}\cdot\frac{\partial \psi}{\partial x}$$

$$\hat{p}_x\left(\hat{x}\psi\right) \neq \hat{x}\left(\hat{p}_x \psi\right)$$

حيث أنّ المؤثّرين غير تبادليين فإنّه لا يمكننا في نفس الوقت أن نحدّد مكان الجسم وعزمه (وبالتالي سرعته) بدقّة كبيرة، فإذا أمكننا تحديد مكانه بدقّة كبيرة فإنّ ذلك يعني أنّنا لا نعرف سرعته بدقة، والعكس صحيح. رياضيّاً يُعبّر عن هذه العلاقة والتي تسمّى بمبدأ عدم التحديد لهايزنبرج بالمعادلة التالية:

$$\Delta q \cdot \Delta p \geq \frac{h}{4\pi}$$

حيث أنّ q• هو مقدار الخطأ في تحديد الموقع و p• هو مقدار الخطأ في تحديد العزم وبالتالي السرعة.

تدريب (9): عند تحديد سرعة رصاصة كتلتها 1 غم انطلقت من مسدّس كان الخطأ التجريبي في قيمة السرعة المحدّدة 2 m/s•. احسب مقدار الخطأ في تحديد موقع الرصاصة.

$$\Delta p = \Delta(mv) = m \cdot \Delta v$$

$$\Delta q \geq \frac{h}{4\pi \Delta p} = \frac{h}{4\pi m \Delta v}$$

$$\Delta q \geq \frac{6.6 \times 10^{-34} \quad J\,s}{4 \times 3.14 \times (1 \times 10^{-3}\, kg) \times (2 \times 10^{-6}\ ms^{-1})} = 2.6 \times 10^{-26} m$$

لا شكّ أنّ الخطأ في تحديد موقع الرصاصة ضئيل جدّاً بل ومهمل من الناحية العمليّة، أفلا نستطيع الزعم بأنّ السرعة والموقع قد تمّ بالفعل تحديدهما بدقة كبيرة في نفس الوقت؟ نعم صحيح، ولكن هذه الدقة لا تتحقق إلا مع الأجسام الكبيرة أمّا الأجسام الدقيقة المجهرية (microscopic) فبسبب كتلتها الضئيلة جدّاً يكون الخطأ كبيراً كما يتّضح في المثال التالي:

تدريب (10): حدّد مقدار الخطأ في سرعة إلكترون نعرف أنّه يتواجد ضمن فترة (interval) عرضها 50 pm.

$$\Delta q = 50\ pm = 50 \times 10^{-12}\, m$$

$$\Delta v \geq \frac{h}{4\pi m \Delta q}$$

$$\Delta v \geq \frac{6.6 \times 10^{-34}\, J\,s}{4 \times 3.14 \times (9.1 \times 10^{-31}\, kg) \times (50 \times 10^{-12}\, m)} = 1154896\ m/s \approx 1155\, km/s$$

من علاقة عدم التحديد بين السرعة والموقع نستطيع أيضاً أن نستنبط علاقة عدم تحديد بين الطاقة والزمن:

$$q = v \cdot t \qquad \Delta q = v \cdot \Delta t$$

$$E = \frac{1}{2} m v^2 \qquad dE = \frac{2}{2} m v\, dv = v \cdot d(m \cdot v) = v \cdot dp$$

$$\Delta E = v \cdot \Delta p \qquad \Delta p = \frac{\Delta E}{v}$$

$$\Delta q \cdot \Delta p = (v \cdot \Delta t) \cdot \left(\frac{\Delta E}{v} \right) = \Delta E \cdot \Delta t \geq \frac{h}{4\pi}$$

ولتوضيح علاقة عدم التحديد بين الطاقة والزمن نضرب المثال التالي: تطلق بعض النظائر المشعة جسيمات ألفا من أنويتها بحثاً عن الاستقرار. جسيمات ألفا هذه جسيمات ثقيلة نسبيّاً إذ إنّها تَعْدِل نواة ذرة الهيليوم (بروتونان ونيوترونان)، ولذلك يمكن تحديد طاقتها عند انطلاقها تاركةً نواة ذلك العنصر المشعّ بدقّة كبيرة، ممّا يعني أنّ •E صغيرة جدّاً. ينتج من علاقة عدم التحديد أنّ •t كبيرة،

وهذا يعني أنّه كلّما كانت معرفتنا بطاقة الجسيمات المنبعثة أدقّ كلّما كان جهلنا بالزمن الذي حصل فيه انبعاث جسيمات ألفا من النواة أكبر. بكلمات أخرى، نحن لا نستطيع أن نتنبّأ بدقّة متى سيحصل انبعاث جسيمات ألفا.

من الواجب تذكّره عند هذه النقطة أنّ مبدأ عدم التحديد لا يقتصر على السرعة والموقع أو الطاقة والزمن بل يشمل أيّة صفتين فيزيائيتين لا يكون المؤثّران الخاصّان بهما تبادليّين. كما يجب التنبّه إلى أنّ عدم قدرتنا على تحديد هذه الصفات الفيزيائية بدقة لا علاقة له بالتقدّم التكنولوجي للبشرية، فعلاقة عدم التحديد هي علاقة مبدئية من أصول ميكانيكا الكم، ومهما عَلَتْ علومنا لن نستطيع أبداً أن نعرف على سبيل المثال سرعة وموقع إلكترون بدقة بالغة في نفس الوقت.

أخيراً نذكر في هذا المجال معادلةً تساعدنا في تقدير الخطأ المصاحب لقياس أيّة قيمة فيزيائية :

$$\Delta F = \sqrt{\overline{F^2} - \overline{F}^2}$$

حيث أنّ $\overline{F^2}$ هو المتوسط الحسابي (معدّل) لمربّع القيمة الفيزيائية ، أمّا $\overline{F}^2$ فهو مربّع معدّل القيمة الفيزيائية، ويمكن حساب كلٍّ منهما بواسطة المعادلة (2.8).

8) ملاحظة أخيرة:

إذا كانت الدالة •i حلاًّ لمعادلة القيمة المميّزة $\hat{F}\psi = F\psi$، وكانت الدالة •j حلاً آخر لنفس المعادلة وبنفس القيمة المميّزة F، فإنّ أيّة تركيبة خطّيّة (linear combination, a•i+b•j) من الحلّين المذكورين هي أيضاً حلّ لنفس المعادلة.

البرهان:

$$\hat{F}\left(a\,\psi_i + b\psi_j\right) = \hat{F}\left(a\,\psi_i\right) + \hat{F}\left(b\,\psi_j\right) = a\,\hat{F}\,\psi_i + b\,\hat{F}\,\psi_j$$

$$but \qquad \hat{F}\,\psi_i = F\,\psi_i \qquad and \qquad \hat{F}\,\psi_j = F\,\psi_j$$

$$then \qquad \hat{F}\left(a\,\psi_i + b\psi_j\right) = a\,F\,\psi_i + b\,F\,\psi_j = F\left(a\,\psi_i + b\psi_j\right)$$

$$\therefore \quad a\,\psi_i + b\psi_j \text{ is an eigenfunction.}$$

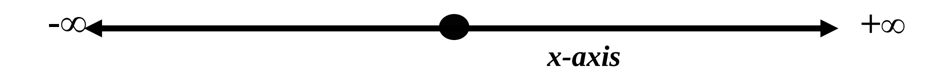
الفصل الثالث عشر

تطبيقات معادلة شرودنجر

لجسيم الحرّ والجسيم في صندوق

الجسيم الحرّ (free particle)

الجسيم الحر هو الجسيم الذي لا توجد قيود على حركته في الفضاء من ∞- إلى ∞+، كما أنّ الطاقة الوضعية لهذا الجسيم V تكون صفراً لعدم وجود قوى تجاذب وتنافر تؤثّر عليه.ولأغراض التبسيط يتمّ قصر المسألة على حركة جسيمٍ حرً في بعد واحد، وليكن البعد السيني.



نكتب الآن معادلة شرودنجر الخاصة بهذا الجسيم مع الأخذ بعين الاعتبار أنّ طاقته الوضعية هي صفر وأنّه يتحرّك في البعد السيني فقط:

$$\hat{H}\psi = E\psi$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)+V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2\psi(x)}{\partial x^2} = E\psi(x) \qquad (3.1)$$

الحلّ العام لهذه للمعادلة الأخيرة هو $\psi = A\cdot e^{ikx} + B\cdot e^{-ikx}$، وهو تركيبة خطّية من الدالتين $\psi = A\cdot e^{ikx}$ و $\psi = B\cdot e^{-ikx}$ حيث أنّ كلاّ من هاتين الدالتين يصلح وحده لأن يكون حلاّ لمعادلة القيمة المميزة (3.1).

الحالة الأولى:A=0 أو B=0.

$$B = 0$$

$$\psi = A\cdot e^{ikx} \qquad \frac{\partial \psi}{\partial x} = ik\,A\cdot e^{ikx} \qquad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = i^2 k^2 A\cdot e^{ikx} = -k^2 A\cdot e^{ikx}$$

$$Energy: -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(-k^2 A\cdot e^{ikx}\right) = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}\psi = E\psi(x)$$

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m} \qquad (3.2)$$

$$Momentum: \quad \hat{p}_x \psi = p_x \psi$$

$$\hat{p}_x \psi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{h}{2\pi i} ik\,A\cdot e^{ikx} = \frac{hk}{2\pi}\psi = p_x \psi$$

$$p_x = \frac{hk}{2\pi}$$

أمّا إذا تمّ تعويض A=0، فإنّ الطاقة ستكون $E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}$ كما هو الحال مع B=0، أمّا العزم px فسيكون $p_x = -\frac{hk}{2\pi}$ ممّا يعني أن الجسيم يتحرّك في الاتّجاه المعاكس.

من معادلة طاقة الجسيم الحرّ (3.2) نرى أنّ الطاقة غير مكمّاة (not quantized)، إذ لا قيود على قيمة الثابت k ويجوز أن يأخذ أيّة قيمة حقيقيّة. نتساءل الآن: ما هو احتمال أن يكون الجسم في مكان ما غير متناهٍ في ضآلته (dx) على الخط المستقيم؟

$$P = \psi^* \psi \; dx$$
$$\psi^* \psi = (A \cdot e^{ikx})^* (A \cdot e^{ikx}) = (A \cdot e^{-ikx})(A \cdot e^{ikx}) = A^2$$

إنّ احتمال وجود الجسيم على أيّة نقطة في الخط المستقيم الممتد من ∞- إلى ∞+ هو قيمة ثابتة بغضّ النظر عن الموقع نفسه (قيمة x)، بمعنى أنّه لا يوجد مكان يكون احتمال تواجد الجسيم فيه أعلى من مكانٍ آخر. وبكلمات أخرى: نحن لا نستطيع أن نتنبّأ أين سيكون الجسيم على الخط عندما نحاول تجريبيّاً تحديد مكانه.

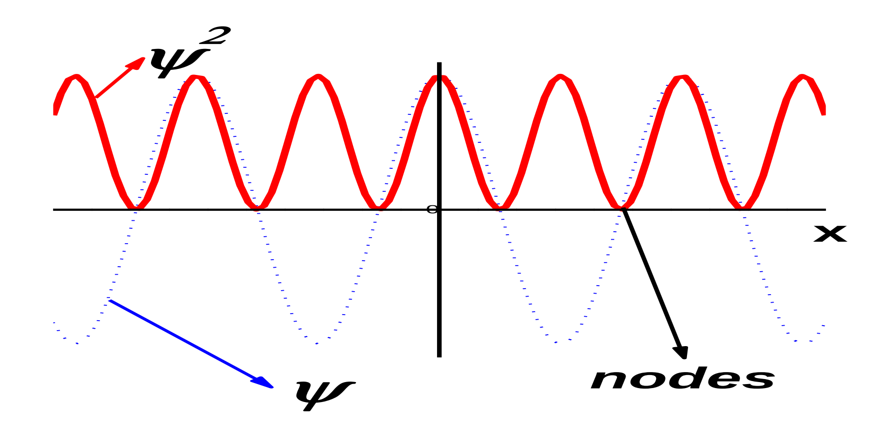
الحالة الثانية: A=B.

$$\psi = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx} = A \cdot e^{ikx} + A \cdot e^{-ikx} = A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right)$$
$$\textit{Euler's Formula}: \quad e^{i(ax)} = \cos(ax) + i\sin(ax)$$
$$\psi = A[\cos(kx) + i\sin(kx) + \cos(-kx) + i\sin(-kx)]$$
$$\textit{with} \quad \cos(-x) = \cos(x) \qquad \textit{and} \qquad \sin(-x) = -\sin(x)$$
$$\psi = 2A\cos(kx) \qquad \frac{\partial \psi}{\partial x} = -2kA\sin(kx) \qquad \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = -2k^2 A\cos(kx)$$
$$\hat{H}\psi = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} = \frac{h^2}{8\pi^2 m}2k^2 A\cos(kx) = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}2A\cos(kx) = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}\psi$$
$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}$$

إنّ طاقة الجسيم الحرّ التي نحصل عليها في الحالة الثانية لا تختلف عمّا حصلنا عليه في الحالة الأولى (المعادلة 3.2). ولكن كما سنرى، فإنّ كثافة الاحتمالية مختلفة:

$$P = \psi^* \psi \, dx$$
$$\psi^* \psi = [2A \cdot \cos(kx)]^* [2A \cdot \cos(kx)] = 4A^2 \cos^2(kx)$$

يمثّل الرسم أدناه الدالة الموجية •(المنحنى الأزرق) وكثافة الاحتمالية ••• (المنحنى الأحمر) عندما تكون A=B=1/2. نلاحظ أنّ احتمال أن نجدَ الجسيم الحرّ في بعض الأماكن أكبر منه في أماكن أخرى، بخلاف الحالة الأولى عندما كانت B تساوي صفراً، وتمثّل القيمة القصوى في منحنى كثافة الاحتمالية (الأحمر) المواقع التي يكون احتمال أن نجدَ الجسيم فيها أكبرَ ما يمكن.كما نلاحظ من الرسم أنّ هناك مواقعَ على الخط يُحظَر على الجسيم التواجدُ فيها، حيث أنّ كثافة احتمالية تواجد الجسيم في هذه المواقع هي صفر، وتسمّى هذه المواقع العقد (nodes).



لنحاول الآن معرفة العزم من معادلة القيمة المميّزة الخاصّة بالعزم. إذا استخدمنا الدالة الموجية • بصورتها التي تحتوي على جيب التمام ((2Acos(kx)) فإنّها لن تعطينا معادلة قيمة مميّزة، وكذلك الأمر إذا استخدمنا التركيبة الخطّيّة الأصلية (Aeikx+Ae-ikx):

$$\hat{p}_x \psi = p_x \psi \qquad \Rightarrow \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = p_x \psi$$

$$\psi = 2A\cos(kx) \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial \psi}{\partial x} = -2A\sin(kx)$$

$$\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = -\frac{h}{\pi i} A\sin(kx) \qquad (not\ \ eigenvalue\ eq.)$$

$$\psi = A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) \quad \Rightarrow \quad \frac{\partial \psi}{\partial x} = \left(ikAe^{ikx} - ikAe^{-ikx}\right) = ikA\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right)$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial \psi}{\partial x} = \frac{hk}{2\pi} A\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) \neq const.\psi$$

$$\Rightarrow \qquad (not\ \ eigenvalue\ eq.)$$

للخروج من هذا المأزق نحسب القيمة المتوقّعة للعزم حسب المعادلة (2.8) مع ملاحظة أنّ التكامل في المقام يساوي 1 إذا افترضنا كون الدالة الموجية • عيارية (شرط العيارية):

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} \psi^* \hat{p}_x \psi \, dx$$

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right)^* \frac{h}{2\pi i} \frac{\partial}{\partial x} A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A\left(e^{ikx} + e^{-ikx}\right)^* \frac{hk}{2\pi} \; A\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = \int_{-\infty}^{+\infty} A\left(e^{-ikx} + e^{ikx}\right) \frac{hk}{2\pi} \; A\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = A^2 \frac{hk}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(e^{-ikx} + e^{ikx}\right)\left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right) dx$$

$$\overline{p}_x = A^2 \frac{hk}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \left(- e^{-2ikx} + e^{2ikx}\right) \, dx = 0$$

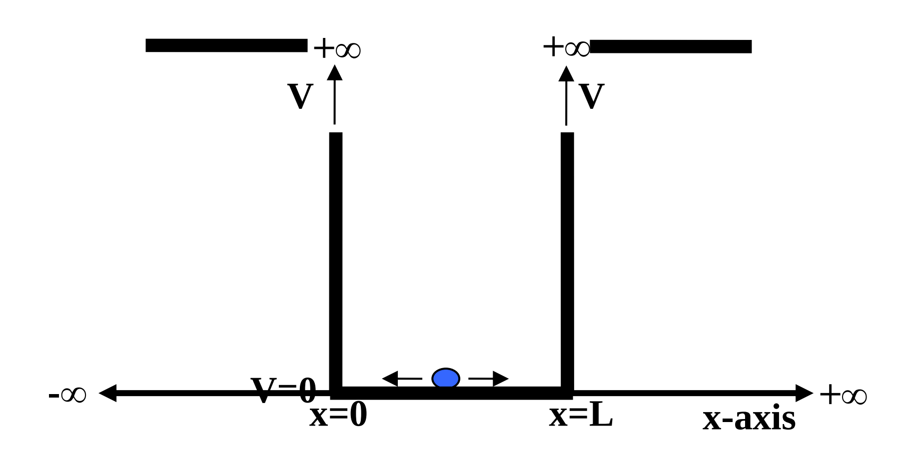
(أثبت أنّ التكامل في المعادلة الأخيرة هو صفر).

تدلّ المعادلة الأخيرة على أنّ متوسط قياساتنا للعزم ستكون صفراً. لماذا؟ نتذكّر هنا أنّ التركيبة الخطية هي تركيبة من حلّين، أوّلهما يعطينا جسيماً يتحرّك باتّجاه اليمين

وعزمه موجب ($p_x = \frac{hk}{2\pi}$) والحلّ الثاني يعطينا جسيماً يتحرّك نحو الشمال وعزمه سالب ولكن مساوٍ في المقدار للعزم الأوّل ($p_x = -\frac{hk}{2\pi}$). وحيث أنّ الحلّ الكلي هو "مزيج" (superposition) من الحلول المختلفة، فإنّ الحلّ الكلي معناه أنّ هنالك احتمالاً مقداره 50% أن نجد الجسيم متحرّكاً نحو اليمين، واحتمالاً 50مقداره % أن نجده متحرّكاً نحو اليسار.

الجسيم في صندوق (particle-in-a box)

ماذا يحدث عندما نقيّد حركة الإلكترون ولا نسمح له إلاّ بالتحرّك داخلَ مجالٍ محدّد؟ يُسمّى هذا الوضع "الجسيم في صندوق" حيث يتحرّك الجسيم حركةً حرّةً في داخل "الصندوق" ولا يُسمح له بمغادرته، ويعبّر عن هذا الصندوق بالرسم التالي:



يتحرّك الجسيم حركة حرّةً ما بين x=0 و x=L، حيث تكون طاقته الوضعيّة صفراً (V=0). لكنّه لا يستطيع أن يتواجد في النقطتين x=0 و x=L أو أن يتجاوزهما، وذلك لوجود أسوار عظيمة من الطاقة في هاتين النقطتين لا يستطيع الجسيم أن "يتسلّقها". إنّ V=∞ تعني أنّه لا بدّ من تزويد الجسيم بمالانهاية من الطاقة لينتقل إلى x ≥ L و x ≤ 0.

إنّ معادلة شرودنجر الخاصة بهذا الجسيم لا تختلف عنها في مثال الجسيم الحرّ، فالطاقة الوضعية للجسيم في صندوق هي أيضاً صفر كما أنّ الجسيم يتحرّك في بعدٍ واحد. وبناءً على هذا فإنّ الحلّ العام لمعادلة شرودنجر للجسيم في صندوق هي نفسها المعادلة التي عرضناها في حال الجسيم الحرّ:

$$\psi = A \cdot e^{ikx} + B \cdot e^{-ikx}$$

إلاّ أنّ هناك شروطاً حدوديّة (boundary conditions) لا بدّ من تحقّقها في حالة الجسيم في صندوق وهي:

أ. يحظر على الجسيم التواجد في النقطة x=0، ممّا يعني أنّ احتمال وجوده في هذه النقطة هو صفر (••••) أي أنّ قيمة الدالّة الموجيّة عند هذه النقطة هو أيضاً صفر(•••).

$$\psi = A \cdot e^{ik0} + B \cdot e^{-ik0} = 0$$
$$\psi = A + B = 0 \qquad \Rightarrow \qquad A = -B$$
$$\psi = A \cdot \left(e^{ikx} - e^{-ikx}\right)$$
$$\psi = A \cdot \left[\cos(kx) + i\sin(kx) - \cos(-kx) - i\sin(-kx)\right]$$
$$\psi = A \cdot \left[\cos(kx) + i\sin(kx) - \cos(kx) + i\sin(kx)\right]$$
$$\psi = 2i\,A\sin(kx)$$

ب. يحظر على الجسيم التواجد في النقطة x=L، ممّا يعني أنّ احتمال وجوده في هذه النقطة هو صفر (••••) أيضاً، أي أنّ قيمة الدالّة الموجيّة عند هذه النقطة هو أيضاً صفر(•••).

$$\psi = 2i\,A\sin(kL) = 0$$
$$\sin(\pi n) = 0 \qquad \Rightarrow \quad n = \pm 1, 2, 3...$$
$$kL = \pi n \qquad \Rightarrow \quad k = \frac{\pi n}{L}$$
$$\psi = 2i\,A\sin(\frac{n\pi}{L}x)$$

ونستطيع إسقاط العدد الخيالي i حيث أنّه لا يُحدث فرقاً بالنسبة لمعادلة شرودنجر فتصبح الدالّة الموجيّة الخاصة بالجسيم في صندوق على النحو التالي:

$$\psi = 2\,A\sin(\frac{n\pi}{L}x)$$

نحاول الآن أن نحدّد قيمة الثابت A وذلك بالاستفادة من شرط العياريّة، والذي يقضي بأنّ احتمال تواجد الجسيم داخل الصندوق هو 100%:

$$\int_0^L 4A^2 \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 4A^2\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = 1$$

$$\sin^2\theta = \frac{1}{2}(1-\cos 2\theta)$$

$$\int_0^L \sin^2\left(\frac{n\pi}{L}x\right)dx = \frac{1}{2}\int_0^L\left[1-\cos\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]dx = \frac{1}{2}\left[x-\frac{L}{2n\pi}\sin\left(\frac{2n\pi}{L}x\right)\right]_0^L = \frac{L}{2}$$

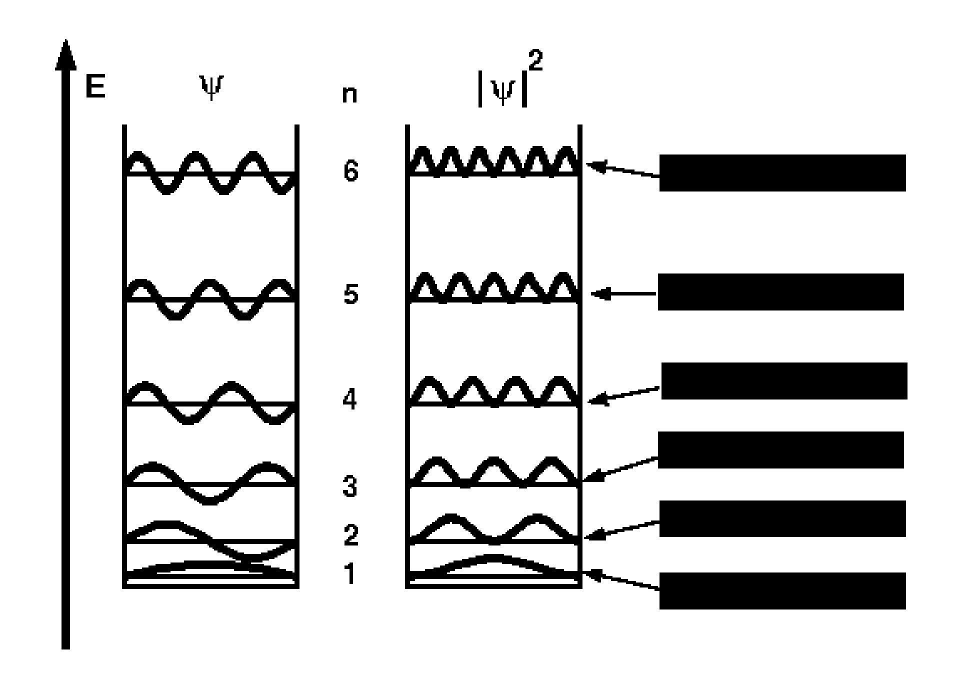
$$4A^2\frac{L}{2} = 1 \qquad \Rightarrow \qquad A = \pm\sqrt{\frac{1}{2L}}$$

لنحسب الآن طاقة الجسيم في صندوق. حيث أنّ معادلة شرودنجر لا تختلف في حال الجسيم في صندوق عنها في حال الجسيم الحرّ، فإنّ الطاقة ستكون في الحالتين متساوية وهي:

$$E = \frac{h^2 k^2}{8\pi^2 m}$$

$$k = \frac{\pi n}{L}$$

$$E = \frac{h^2\pi^2 n^2}{8\pi^2 m L^2} = \frac{h^2 n^2}{8 m L^2} \qquad (3.3)$$



نلاحظ من المعادلة (3.3)، وأنّه نتيجة للقيود التي فرضناها على حركة الجسيم، أصبحت طاقته الحركيّة مكمّاة (quantized). كما أنّ العزم يصبح أيضاً مكمّىَ مع بقاء احتمال أن نجد الجسيم يتحرّك إلى اليمين هو 50% واحتمال أن نجده يتحرّك إلى اليسار هو كذلك 50%:

$$p_x = \pm \frac{hn}{2L} \qquad ....(3.4)$$

نستطيع الآن أن نعمّم النتائج التي حصلنا عليها لتشمل صناديق ثنائيّة وثلاثيّة الأبعاد، حيث يُسمح للجسيم بالتحرّك في بعدين (x,y) أو ثلاثة أبعاد (x,y,z):

Two Dimensions

$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)$$

$$\psi(x,y) = \psi(x)\cdot\psi(y)$$

$$\psi = 2A_x \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right)\cdot 2A_y \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)$$

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2}\right)$$

$$E_{n_x,n_y} = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2\right)$$

Three Dimensions

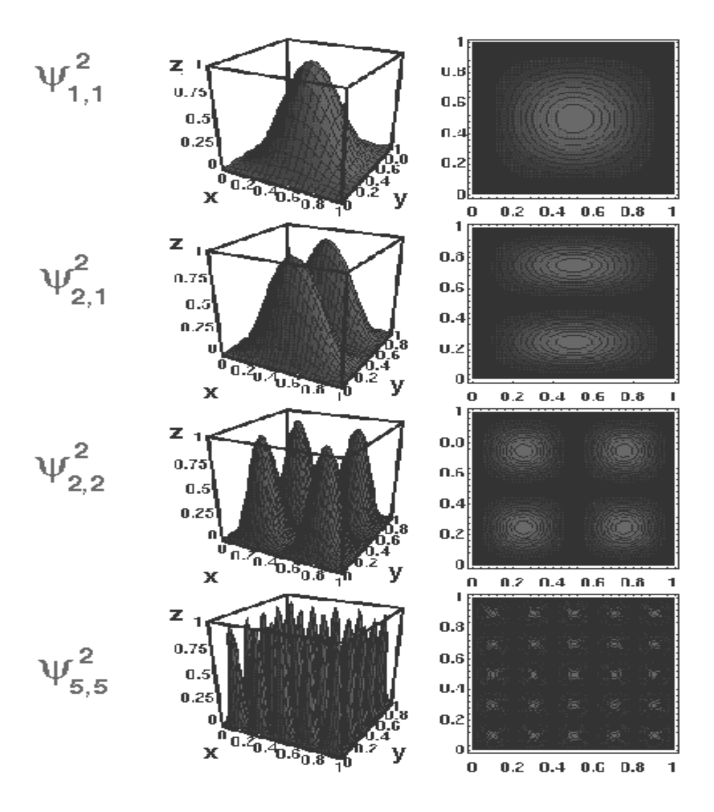
$$\hat{H} = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

$$\psi(x,y,z) = \psi(x)\cdot\psi(y).\psi(z)$$

$$\psi = 2A_x \sin\left(\frac{n_x \pi}{L_x} x\right)\cdot 2A_y \sin\left(\frac{n_y \pi}{L_y} y\right)\cdot 2A_z \sin\left(\frac{n_z \pi}{L_z} z\right)$$

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8m}\left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2}\right)$$

$$E_{n_x,n_y,n_z} = \frac{h^2}{8mL^2}\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$$



ويمثّل الرسم أعلاه كثافة احتمال تواجد الجسيم في صندوق ثنائي الأبعاد في مستويات طاقة مختلفة. أمّا كثافة احتمال تواجد الجسيم في صندوق ثلاثي الأبعاد فيصعب تصويرها لحاجتنا لبعد رابع لإظهارها.

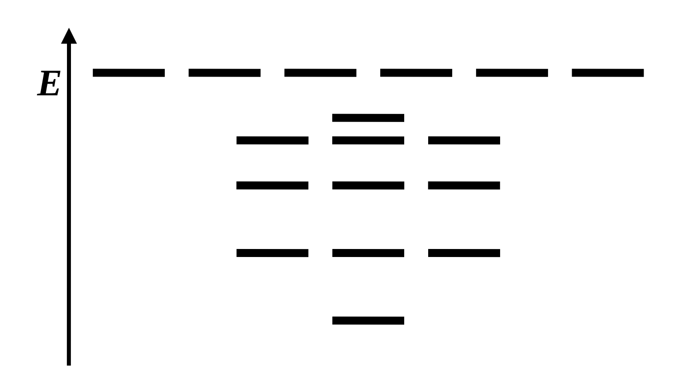
ومن المفيد عند هذه النقطة أن نشرح ظاهرة التفسّخ (degeneracy) في حال الصندوق ثلاثي الأبعاد. ليكن الصندوق مكعّباً، وليكن المقدار $E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$.

تكون بذلك طاقة الجسيم على النحو: $E_{n_x,n_y,n_z} = E_0\left(n_x^2 + n_y^2 + n_z^2\right)$. يبيّن الجدول التالي قيم طاقة الجسيم حسب قيم nx,ny,nz المختلفة:

nx	ny	nz	E
1	1	1	3×E0
1	1	2	6×E0
1	2	1	6×E0
2	1	1	6×E0
2	1	2	9×E0
2	2	1	9×E0
1	2	2	9×E0
1	1	3	11×E0
1	3	1	11×E0
3	1	1	11×E0
2	2	2	12×E0
1	2	3	14×E0

1	3	2	14×E0
2	1	3	14×E0
2	3	1	14×E0
3	1	2	14×E0
3	2	1	14×E0

مستوى الطاقة الأوّل غير متفسّخ (انظر الرسم أدناه)، درجة التفسّخ في مستوى الطاقة الثاني ثلاثيّة (حيث أنّ هناك ثلاث دالاّت موجيّة لها نفس قيمة الطاقة) وفي المستوى الثالث ثلاثية وهلمّ جرّاً. احسب درجة التفسّخ لمستويات الطاقة السادس والسابع والثامن!



تدريب (1): اشتقّ من معادلة الطاقة للجسيم في صندوق أحادي الأبعاد (المعادلة 3.3) تعبيراً عامّاً للفرق بين أيّ مستَوَوَيْ طاقة متجاورين!

$$E = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} = E_0 \cdot n^2 \qquad\qquad E_0 = \frac{h^2}{8mL^2}$$

$$\Delta E_n^{n+1} = E_{n+1} - E_n = E_0(n+1)^2 - E_0 n^2 = E_0(n^2 + 2n + 1) - E_0 n^2$$

$$\Delta E_n^{n+1} = (2n+1) \cdot E_0 = (2n+1) \cdot \frac{h^2}{8mL^2}$$

تدريب (2): إلكترون في صندوق أحادي الأبعاد يحتاج إلى أشعة طولها الموجي 500 nm للانتقال من مستوى الطاقة الثالث إلى مستوى الطاقة السادس. احسب عرض الصندوق!

$$\Delta E_3^6 = E_6 - E_3 = photon\ energy = \frac{hc}{\lambda} = \frac{(6.6\times10^{-34}\,J\,s)(3.0\times10^{8}\,m/s)}{500\,nm}$$

$$= \frac{(6.6\times10^{-34}\,J\,s)(3.0\times10^{8}\,m/s)}{500\times10^{-9}\,m} = 3.96\times10^{-19}\,J$$

$$\Delta E_3^6 = E_6 - E_3 = E_0(6^2) - E_0(3^2) = 27E_0$$

$$E_0 = \frac{\Delta E_3^6}{27} = \frac{3.96\times10^{-19}\,J}{27} = 1.47\times10^{-20}\,J$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} \qquad\qquad L = \sqrt{\frac{h^2}{8mE_0}} = \frac{h}{\sqrt{8mE_0}}$$

$$L = \frac{6.6\times10^{-34}\,J\,s}{\sqrt{8\times(9.11\times10^{-31}kg)\times1.47\times10^{-20}\,J}} = 2\times10^{-9}\,m = 2\,nm$$

تدريب (3): كرة كتلتها 1.0×10^{-6}g تتحرّك بسرعة مقدارها 10^{-1}cm/s في صندوق عرضه 1 cm. احسب رقم مستوى الطاقة الموجودة فيه الكرة (n)! احسب الفرق بين طاقة هذا المستوى والمستوى الذي يعلوه مباشرة!

$$E_{ball} = K = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2}\times\left(1.0\times10^{-9}\,kg\right)\left(10^{-3}\,m/s\right)^2 = 5\times10^{-16}\,J$$

$$E_{ball} = E_0\,n^2 \qquad\qquad n = \sqrt{\frac{E_{ball}}{E_0}}$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\left(6.6\times10^{-34}\,J\,s\right)^2}{8\times\left(1.0\times10^{-9}\,kg\right)\left(10^{-2}\,m\right)^2} = 5.44\times10^{-55}\,J$$

$$n = \sqrt{\frac{5\times10^{-16}\,J}{5.44\times10^{-55}\,J}} = 3.03\times10^{19}$$

$$\Delta E_n^{n+1} = \left(2n+1\right)\cdot E_0 = 6.06\times10^{19}\times\left(5.44\times10^{-55}\,J\right) = 3.3\times10^{-35}\,J$$

لا شكّ أنّ فروق الطاقة بين المستوى الموجود فيه الكرة والمستوى الموجود فوقه مباشرةً ضئيل جدّاً جدّاً ولا يمكن قياسه أبداً من الناحية العملية، ولذلك فإنّ الطاقة تعتبر من الناحية العمليّة متصلة لا منفصلة وبذلك تطيع الأجسام في مثل هذه المستويات قوانين الفيزياء التقليدية. يُعبّر عن هذه الحقيقة بمبدأ التطابق (correspondence principle) والذي ينص على أنّ الفيزياء التقليدية وفيزياء الكمّ يلتقيان عندما يكون العدد الكمي لمستويات الطاقة (n) كبيراً جدّاً كما هو الحال في المثال السابق.

تدريب (4): احسب احتمال تواجد الجسيم في صندوق أحادي الأبعاد بين النقطتين x=0.49 L و x=0.51 L عندما يكون الجسيم أ) في مستوى الطاقة الأوّل و ب) في مستوى الطاقة الثاني. افرض أنّ الدالّة الموجية ثابتة في المدى المذكور.

احتمال تواجد الجسيم بين أيٍّ نقطتين هو: $P_{x_1-x_2} = \int_{x_1}^{x_2} \psi^2 dx$.

$$For \quad n = 1$$

$$\psi = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{n\pi}{L} x\right) = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} x\right)$$

$$\psi_{x_1} = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} 0.49L\right) = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin(0.49\pi) = \frac{1.413729}{\sqrt{L}}$$

$$\psi_{x_2} = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin\left(\frac{\pi}{L} 0.51L\right) = \frac{2}{\sqrt{2L}} \sin(0.51\pi) = \frac{1.413729}{\sqrt{L}}$$

$$\overline{\psi} = \frac{1.413729}{\sqrt{L}}$$

$$P = \int_{0.49}^{0.51} \overline{\psi}^2 dx = \overline{\psi}^2 \int_{0.49}^{0.51} dx = \left(\frac{1.413729}{\sqrt{L}}\right)^2 (0.51L - 0.49L) = \frac{0.04L}{L} = 4\%$$

أتمم حساب المطلوب في الفرع ب).

تدريب (5): جسيم موجود في صندوق أحادي الأبعاد في مستوى الطاقة الثالث. احسب المواقع التي يكون احتمال تواجد الجسيم فيها أعلى ما يمكن.احتمال تواجد الجسيم في نقطة ما يكون أعلى ما يكون عندما تكون كثافة الاحتمالية أعلى ما تكون (قيمة عظمى). لمعرفة القيمة العظمى نسوّي المشتقّة الأولى لكثافة الاحتمالية بصفر.

$$\frac{d\left(\psi^2\right)}{dx} = 2\psi \frac{d\psi}{dx} = 0$$

$$\psi = 2A\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right) \qquad \frac{d\psi}{dx} = 2A\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot\left(\frac{3\pi}{L}\right)$$

$$2\psi\frac{d\psi}{dx} = 4A\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot 2A\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot\left(\frac{3\pi}{L}\right) = 0$$

$$\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\cdot\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right) = 0$$

$$\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{3\pi}{L}x = n\pi \quad \Rightarrow \quad x = \frac{nL}{3}$$

$$\Rightarrow \quad x = 0,\ \frac{1}{3}L,\ \frac{2}{3}L,\ \frac{3}{3}L$$

$$\cos\left(\frac{3\pi}{L}x\right) = 0 \quad \Rightarrow \quad \frac{3\pi}{L}x = \frac{(2n-1)\pi}{2} \quad \Rightarrow \quad x = \frac{(2n-1)L}{6}$$

$$\Rightarrow \quad x = \frac{1}{6}L,\ \frac{3}{6}L,\ \frac{5}{6}L$$

كما يجب أن تكون المشتقة الثانية لكثافة الاحتمالية سالبةً:

$$\frac{d^2(\psi^2)}{dx^2}=\frac{d\left(\frac{d\psi^2}{dx}\right)}{dx}=\frac{d\left(2\psi\frac{d\psi}{dx}\right)}{dx}=2\psi\frac{d^2\psi}{dx^2}+2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2<0$$

$$\frac{d^2\psi}{dx^2}=-2A\frac{9\pi^2}{L^2}\sin\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\qquad\qquad 2\psi\frac{d^2\psi}{dx^2}=-8A^2\frac{9\pi^2}{L^2}\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$$

$$2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=8A^2\frac{9\pi^2}{L^2}\cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$$

$$2\psi\frac{d^2\psi}{dx^2}+2\left(\frac{d\psi}{dx}\right)^2=8A^2\frac{9\pi^2}{L^2}\left[\cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)-\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\right]<0$$

$$\left[\cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)-\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)\right]<0$$

$$\Rightarrow\qquad \cos^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)<\sin^2\left(\frac{3\pi}{L}x\right)$$

الشرط الأخير لا يتحقّق بالإمكانات الأربع الأولى (0, L/3, 2L/3, L) ويتحقّق بالإمكانات الثلاث الأخيرة (L/6, L/2, 5L/6) والتي تمثّل المواقع التي يكون تواجد الجسيم فيها اكبر ما يمكن (قارن الإجابة بالرسم في الصفحة 52).

الطريقة السابقة هي الطريقة العامّة لحلّ مثل هذه المسائل، ولكن يمكن أيضاً حلّ السؤال بطريقة أيسر وذلك بإيجاد مواقع العقد (0••) وتكون مواقع القيم العظمى بالضبط بين كلّ عقدتين متتاليتين. ارجع للرسم ص52 للتأكّد من ذلك.

تدريب (6): جسيم موجود في صندوق أحادي الأبعاد في مستوى الطاقة الخامس. احسب المواقع التي يكون احتمال تواجد الجسيم فيها أعلى ما يمكن وذلك عن طريق معرفة مكان العقد. أعد الحلّ لجسيم في مستوى الطاقة الثامن.

الجزيئات ذات أنظمة • المقترنة (conjugated ••electron systems)

يمكن الاستفادة من نموذج "الجسيم في صندوق" أحادي الأبعاد لتقدير طاقة إلكترونات • في الجزيئات التي تكون فيها تلك الإلكترونات مقترنة (conjugated •-electrons)، مثل 1,3-butadiene (CH2=CH-CH=CH2)، حيث تعتبر إلكترونات • حرّة الحركة داخل صندوق طوله طول الجزيء. وحسب هذا التقريب (approximation) فإنّنا نهمل تماماً وجود الكترونات جميع روابط • في الجزيء، كما نهمل التأثير المتبادل (mutual interaction) بين إلكترونات • وإلكترونات •.

لتقدير طول الجزيء نحتاج إلى معرفة طول الروابط بين ذرّات الكربون. نتذكّر هنا أنّه في مثل هذه الأنظمة المقترنة تكون الروابط متساوية بسبب حرية الكترونات • في الحركة وعدم تمركزها بين ذرّتين محدّدتين، وتكون رتبة جميع الروابط واحدة حيث تأخذ قيمة وسطية بين 1 و 2، ويقدّر طول الرابطة الواحدة بحوالي 1.4 Å. وعلى هذا، تكون المسافة بين أطراف الجزيء (ذرّتي الكربون الطرفيّتين) بمقدار ثلاث روابط،

ولكن وُجد أنّ النتائج تكون أفضل إذا سمحنا للإلكترونات بتجاوز ذرّتي الكربون الطرفيّتين بمقدار نصف رابطة من كلّ جهة فيصبح بذلك طول الصندوق الذي يسمح للإلكترونات بالتحرّك فيه بمقدار أربع روابط. وعموماً يكون عدد الروابط المستخدمة في تقدير أبعاد هذا الصندوق بعدد ذرّات الكربون المكوّنة لنظام • المقترن.

نطبّق الآن هذه المفاهيم عل جزيء 1,3-butadiene باستخدام المعادلة (3.3) ونحسب طاقة الأفلاك الجزيئية الأربعة (عدد الأفلاك الجزيئية يكون بعدد الأفلاكالذرّية atom orbitals، وحيث أنّ كلّ ذرة كربون في جزيء 1,3-butadiene تعطي الكتروناً واحداً في الفلك الذري p فإن هناك أربعة أفلاك جزيئية molecular :(orbitals

$$E_n = E_0 \cdot n^2 \qquad E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\left(6.6\times10^{-34}\,J\,s\right)^2}{8\times\left(9.11\times10^{-31}kg\right)\left(5.6\times10^{-10}m\right)^2}$$

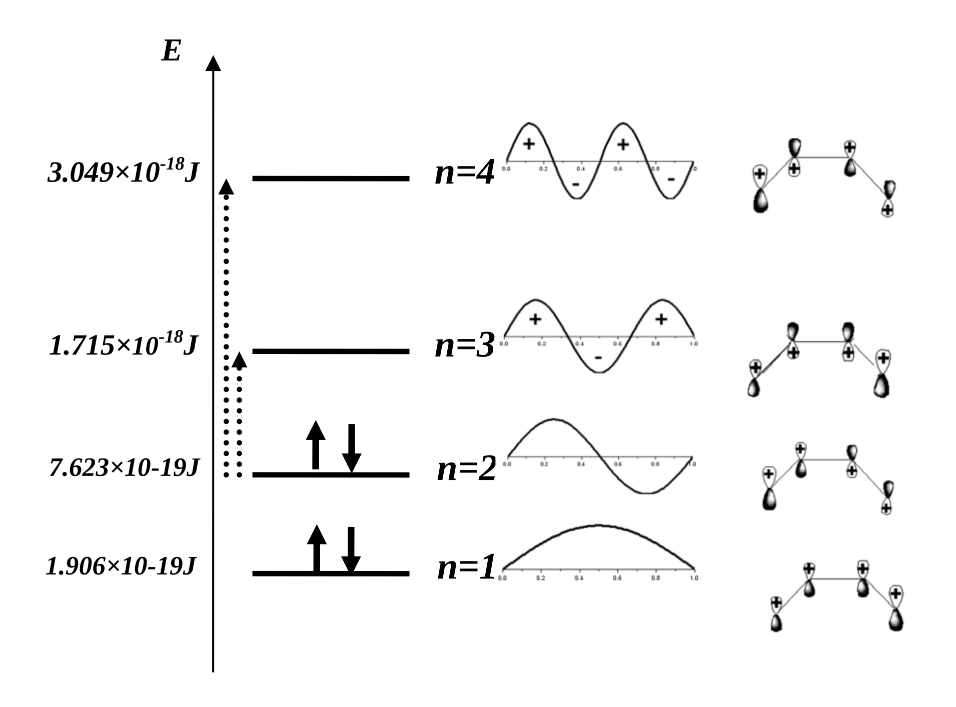
$$m = m_{electron} = 9.11\times10^{-31}kg$$

$$L = 4\times Bond\ Length = 4\times1.4\,angstrom = 5.6\,angstrom = 5.6\times10^{-10}m$$

$$E_0 = 1.906\times10^{-19}\,J$$

$$E_1 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times1^2 \qquad E_2 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times2^2$$

$$E_3 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times3^2 \qquad E_4 = \left(1.906\times10^{-19}\,J\right)\times4^2$$



يوضّح الرسم أعلاه مستويات الطاقة الأربع موزّعةً عليها إلكترونات • حسب مبدأ باولي (Pauli) والذي ينتج منه أنّ كلّ فلك يتّسع فقط لإلكترونين متعاكسين من حيث حركتهما المغزلية (spin). كما نلاحظ إلى يمين الرسم التوافق الكبير بين نظرية الأفلاك الجزيئية (molecular orbital theory) و"تقريب الجسيم في صندوق"

من حيث العقد وإشارة الدالّة الموجية (لاحظ أيضاً أنّه كلّما زاد عدد العقد، زادت طاقة المستوى، وهذه علاقة عامّة جديرة بالانتباه لها).

يسمّى أعلى مستوى طاقة مملوءٍ بإلكتروناتٍ HOMO (highest occupied molecular orbital)، كما يسمّى أخفضُ مستوى طاقةٍ فارغٍ من الإلكترونات LUMO (lowestunoccupied molecular orbital)، ويكون الانتقال الإلكتروني الأوّل هو الانتقال من الـ HOMO إلى الـ LUMO.

لنحسب الآن طاقة إلكترونات •، وهي مجموع طاقة الإلكترونين الموجودين في المستوى الأوّل والإلكترونين الموجودين في المستوى الثاني:

$$E_{\pi} = 2 \cdot E_1 + 2 \cdot E_2 = 2(E_1 + E_2) = 2(1.906 \times 10^{-19} + 7.623 \times 10^{-19}) = 1.906 \times 10^{-18}\, J$$

تدريب (7): احسب الطول الموجي للأشعة اللاّزمة لإثارة جزيء 1,3-butadiene من حالة الاستقرار إلى المستوى المُثار الأوّل (الانتقال الأوّل).

$$\Delta E_2^3 = E_3 - E_2 = 1.715 \times 10^{-18}\, J - 7.623 \times 10^{-19}\, J = 9.527 \times 10^{-19}\, J$$

$$\Delta E_2^3 = \frac{hc}{\lambda} \qquad \Rightarrow \qquad \lambda = \frac{hc}{\Delta E_2^3}$$

$$\lambda = \frac{(6.6 \times 10^{-34}\, Js) \times (3.0 \times 10^{8}\, m/s)}{9.527 \times 10^{-19}\, J} = 2.078 \times 10^{-7}\, m = 207.8\, nm$$

تتّفق القيمة المحسوبة في المثال أعلاه مع القيمة التجريبية حيث يُلاحظُ خطّ امتصاصٍ لجزيء 1,3-butadiene عند 220 nm يمكننا أن نعزوَه إلى الانتقال من الـ HOMO إلى الـ LUMO.

تدريب (8): احسب الطول الموجي للأشعة اللازمة لإثارة جزيء 1,3-butadiene من حالة الاستقرار إلى المستوى المُثار الثاني.

تدريب (9): احسب الطول الموجي للأشعة اللازمة لإثارة الانتقال في جزيء lycopene من الـ HOMO إلى الـ LUMO.

إلكترونات • المقترنة عددها 22 إلكتروناً ممتدّة في صندوق عرضه بمقدار 22 رابطة (السلسلة الوسطى في الجزيء).

$$L = 1.4\, angstrom \times 22 = 30.8\, angstrom = 30.8 \times 10^{-10} m$$

$$E_0 = \frac{h^2}{8mL^2} = \frac{\left(6.6 \times 10^{-34} J\, s\right)^2}{8 \times \left(9.11 \times 10^{-31} kg\right) \times \left(3.08 \times 10^{-9} m\right)^2} = 6.3 \times 10^{-21} J$$

تتوزّع الإلكترونات الـ 22 على أحد عشر مستوى طاقة حيث أنّ كلّ مستوى يتّسع لإلكترونين، ويكون بذلك مستوى الـ HOMO هو المستوى 11 ومستوى الـ LUMO هو المستوى 12.

$$\Delta E_{11}^{12} = E_{12} - E_{11} = E_0 (12)^2 - E_0 (11)^2 = E_0 (144 - 121) = 23 E_0$$

$$\Delta E_{11}^{12} = 23 \times \left(6.3 \times 10^{-21} J\right) = 1.45 \times 10^{-19} J$$

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E_{11}^{12}} = \frac{\left(6.6 \times 10^{-34} Js\right) \times \left(3.0 \times 10^{8} m/s\right)}{1.45 \times 10^{-19} J} = 1.366 \times 10^{-6} m = 1366\, nm$$

إذا علمت أنّ مادة lycopene[1] هي المسؤولة عن اللون الأحمر في الطماطم والبطيخ والكريفون الزهري أدركت أنّ الجواب الذي حصلنا عليه غير مقبول، فكون المادة حمراء اللون دليل على أنّها تمتص جزءاً من الأشعة المرئية،

1 . مادّة اللايكوبين هي من عائلة الكاروتينيدات (نسبةً إلى الكاروتين الموجود في الجزر والورقيّات الخضراء والذي يستخدم أيضاً كملوّن في الصناعات الغذائية) والتي وُجد أنّها تعمل في جسم الإنسان كمضادّ للتأكسد ومضادّ للسرطان ممّا يعطيها أهمّية صحيّة كبيرة.

وبعبارة أدق فإنّها تمتص اللون المكمّل للّون الأحمر أي الأخضر المزرقّ، وعليه فإنّ طول الموجة الممتصّة سيكون حوالي 500 nm. أمّا الرقم الذي حصلنا عليه فهو من ضمن الأشعة تحت الحمراء الغير مرئية.

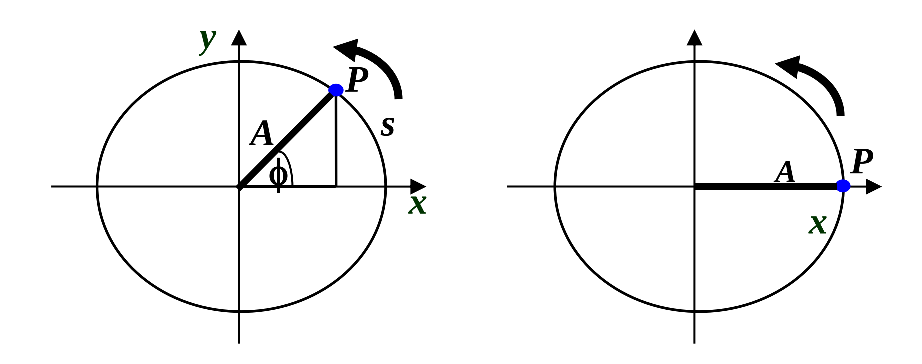
ما هو السبب يا ترى في هذا الخطأ الكبير الناتج عند استخدام تقريب "الجسيم في صندوق"؟ السبب الرئيس في ذلك أنّ تقريب "الجسيم في صندوق" يفرض أنّ الطاقة الوضعيّة لإلكترونات • هي صفر فيتجاهل بذلك التنافر بين إلكترونات • نفسها كما يتجاهل التنافر بين إلكترونات • وإلكترونات روابط •. إنّ التنافر بين الإلكترونات سيؤدّي إلى رفع مستويات الطاقة وابتعادها عن بعضها ممّا يؤدّي إلى قصر الأطوال الموجية اللازمة للإثارة. بالإضافة إلى ذلك، هناك عدم دقّة في تحديد طول الصندوق الذي تتحرّك فيه الإلكترونات.

الفصل الرابع عشر

المهتزّ التوافقيَ والرابطة الكيميائيَة

المهتزّ التوافقي (Harmonic Oscillator)

لنتأمّل في النقطةP في الرسم التالي والتي تقوم بحركة دائريّة عكس عقارب الساعة حول نقطة الأصل في المستوى•x-y •بنصف قطر مقداره •، ولتكن النقطة في بداية الأمر على المحور السيني (x-axis).



بتحرّك النقطة P عكس عقارب الساعة نحصل على زاوية بين الخط الواصل بين النقطة P ونقطة الأصل وبين محور السينات، وتُعَرّف هذه الزاوية • بوحدة الراديان (radian) بأنّها مقدار طول القوس المقطوع s مقسوماً على نصف قطر الدوران A. مع الزمن تكبر الزاوية • وعندما تكمل النقطة P دورة كاملة تكون قد قطعت زاوية مقدارها •• بوحدة الراديان أي ما يعادل 360°

لتبدأ بعدها دورةً جديدة، ويُطلق على عدد الدورات التي تقطعها النقطة P في وحدة الزمن (الثانية الواحدة مثلاً) مصطلح التردّد (frequency) ويُعطى الرمز •. نُعَرَف الآن السرعة الزاويّة • بأنّها – على غرار تعريف السرعة العادية- مقدار التغيّر في الزاوية • في وحدة الزمن:

$$\omega = \frac{\phi}{t} = const. \qquad \omega = \frac{d\phi}{dt}$$

$$v = \frac{x}{t} = const. \qquad v = \frac{dx}{dt}$$

وإذا كانت النقطة P تقطع العدد • من الدورات في وحدة الزمن فإنّها تقطع بحركتها تلك زاوية مقدارها ••• لأنّ كل دورة تشمل زاوية مقدارها •• (360°)، وعليه فإنّ السرعة الزاويّة للنقطةP ستكون:

$$\omega = \frac{\phi}{t} = \frac{\phi}{1} = 2\pi v$$

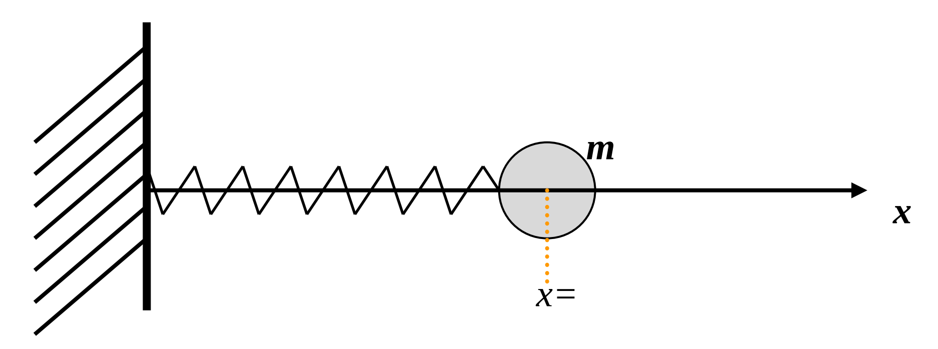
نسأل أنفسنا الآن عن إحداثيّات النقطة P السينيّة (x-coordinate) والتي يمثّلها طول إسقاط الخط الواصل بين النقطة P ونقطة الأصل على محور السينات x. بالرجوع إلى يسار الرسم أعلاه نستنبط طول الإسقاط ونقوم من ثمّ بإيجاد المشتقّة الأولى والمشتقّة الثانية بالنسبة للزمن t:

$$x = A \cdot \cos\phi = A \cdot \cos(\omega t)$$
$$\dot{x} = \frac{dx}{dt} = -\omega A \cdot \sin(\omega t)$$
$$\ddot{x} = \frac{d^2x}{dt^2} = -\omega^2 A \cdot \cos(\omega t) = -\omega^2 x$$
$$\Rightarrow \qquad \ddot{x} + \omega^2 x = 0 \qquad (4.1)$$

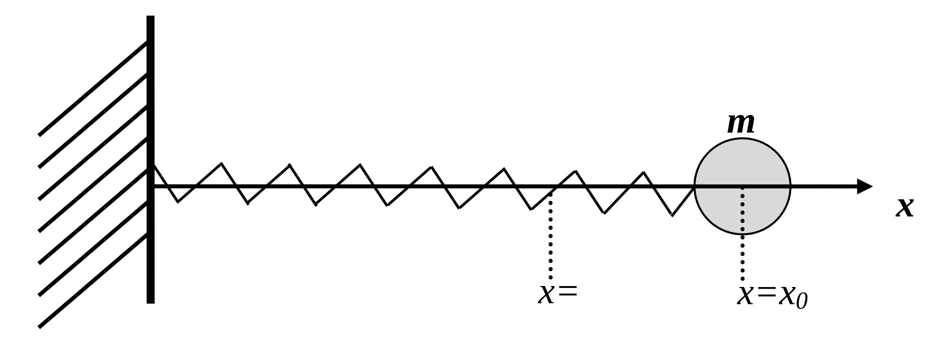
يُوصف التغيّر في قيمة x مع الزمن بأنّه حركة اهتزازيّة توافقيّة، لأنّ قيمة x تظلّ تعيد نفسها (اهتزاز) على نفس النسق دون أيّ تغيير (توافقي) وبدون مؤثّر خارجي. وعموماً، فإنّ أيّة حركة تطيع المعادلة (4.1) هي حركة اهتزازيّة توافقيّة.

معالجة كلاسيكيّة لاهتزازات النابض (الزنبرك) التوافقية:

يمثّل الرسم أدناه نابضاً مثبّتاً من أحد طرفيه بحائط وبطرفه الثاني بكرة كتلتها m، ويُسمح للنابض بالتحرّك في بعدٍ واحدٍ فقط وليكنْ البعدَ السيني x:



عندما تتواجد الكتلة m في نقطة الأصل (x=0) فإنّ النابض يكون في طوله الطبيعي، لا هو مضغوط ولا هو مشدود وهو ما يُسمّى بحالة التوازن؛ عندها لا تؤثّر أيّة قوّة على الكرة وتكون بذلك طاقتها الوضعيّة صفراً. ماذا يحدث يا تُرى لو قمنا بشدّ الكرة مع النابض من وضعها الأصلي (x=0) إلى النقطة (x=x0)؟



تؤدّي استطالة النابض إلى نشوء قوّة تؤثّر على الكرة وتقوم هذه القوة بشدّ الكرة تُجاه الحائط، ويمكننا تحديد مقدار هذه القوّة بالاستفادة من قانون هوك (Hooke) والذي يقضي بأنّ قوّة شدّ (أو دفع) النابض- والمسؤولة عن إرجاع النابض إلى حالة التوازن- تتناسب طردياً مع مقدار الاستطالة (الزيادة المحدثة في طول النابض).

$$F_{restoring} = k \cdot x$$

حيث تمثّل x مقدار استطالة النابض عن وضعه الأصلي (elongation)، أمّا k فهو ثابت التناسب ويسمّى ثابت قوّة النابض (force constant)، وكلّما كانت قيمة هذا الثابت أكبر كانت القوّة اللازمة لتغيير طول النابض أكبر، والعكس صحيح. كما تَجدر الإشارة إلى أنّ الاستطالة x تأخذ أيضاً قيماً سالبة ممّا يعني أنّ النابض أصبح أقصر نتيجة انضغاطه.

بوجود الكرة تحت تأثير قوّة النابض، أصبحت الكرة تمتلك طاقة وضع، وتنبئنا الفيزياء التقليدية أنّ طاقة الوضع هذه تساوي $E_{pot} = \frac{1}{2} k\, x_0^2$ ، وتساوي هذه الطاقة الوضعية الطاقةَ الكلّيةَ للكرة حيث أنّها لا تتحرّك وسرعتها بالتالي صفر، ممّا يعني أنّ طاقتها الحركية كذلك صفر($E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$).

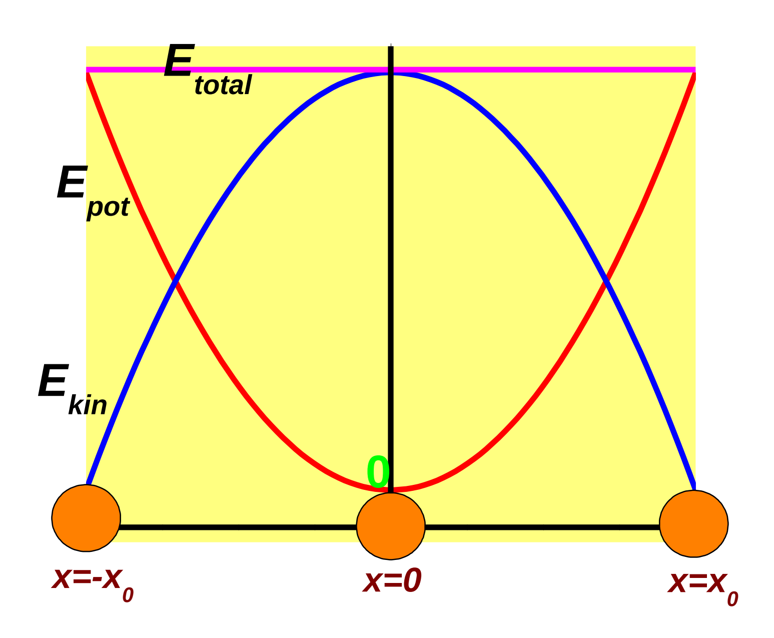
ماذا يحدث الآن إذا أطلقنا الكرة وسمحنا لها بالتحرّك بحرّية؟ ستبدأ الكرة حركتها المتسارعة نتيجة تأثير قوّة شدّ النابض1، وحسب قانون حفظ الطاقة فإنّ الطاقة الحركية التي أصبحت الكرة تمتلكها الآن لم تأتِ من العدم، بل نتجت من تحوّل جزء من طاقة الوضع الكامنة أصلاً في الكرة إلى طاقة حركة، وعندما تصل الكرة إلى النقطة (x=0) تكون طاقتها الوضعية

قد أصبحت صفراً ($E_{pot} = \frac{1}{2} k x^2$) وتكون بذلك الطاقة الكلّيّة للكرة على شكل طاقة حركيّة فقط. إنّ امتلاك الكرة لطاقة حركيّة في النقطة (x=0) يعني أنّها لن تقف في هذه النقطة فهي تمتلك سرعة، بل ستستمر الكرة في حركتها متجاوزةً النقطة (x=0) ضاغطةً النابض مُحدثةً استطالةً سالبة، لتعود الطاقة الوضعية إلى الوجود. وبالطبع سيقاوم النابض حركة الكرة مسبّباً تباطؤها، وتزداد مقاومة النابض كلّما زاد انضغاطه، وتتباطأ الكرة أكثر فأكثر حتى تصل إلى النقطة (x=-x0) حيث تصبح سرعتها صفراً وتكون طاقتها كلّها على شكل طاقة وضعيّة. وتعود الكرة مرّة أخرى إلى الحركة في الاتّجاه المعاكس نتيجة ضغط النابض، وتظلّ طاقتها الحركية بازدياد على حساب طاقتها الوضعية حتى تصل مرّة أخرى إلى النقطة (x=0)، وتتجاوزها،

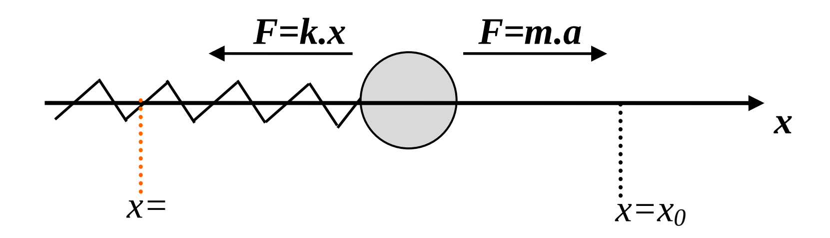
---

1 حسب قانون نيوتن الثاني تسبّب القوة تسارعاً (تزايداً في السرعة)، F=m.a.

حيث تقل طاقة الحركة وتزداد طاقة الوضع نتيجة استطالة النابض تدريجياً، وتعود الكرّة من جديد إلى النقطة (x=x0) وقد تحوّلت كلّ طاقتها الحركيّة إلى طاقة وضعيّة مُنْهِيةً بذلك دورةً واحدةً من الاهتزاز ولتبدأ بعدها دورةً جديدة تُعيد فيها كلّ ما سبق، وتظلّ الكرة تقطع دورةً تلو الأخرى إلى المالانهاية طالما أنّه لا توجد قوى احتكاك تَفْقِد الكرة طاقتَها عن طريقها. ويلخّص الرسم التالي عمليات تحوّلات الطاقة خلال الحركة الاهتزازية الموصوفة أعلاه.



لنتأمّل الآن في الكرة قبيل نهاية دورتها وقد جاوزت النقطة (x=0) وتتحرّك باتّجاه النقطة (x=x0). ماهي القوى المؤثّرة عليها؟ نستطيع أن نميّز قوّتين: الأولى متمثّلة في طاقتها الحركية والتي تدفعها نحو النقطة (x=x0)، والثانية متمثّلة في قوّة شدّ النابض والتي تسحبها في الاتّجاه المعاكس نحو النقطة (x=0).



نستطيع الآن أن نضع الإطار الرياضي لحركة النابض:

$$m\,a = -k\,x$$

$$m\,\ddot{x} + k\,x = 0$$

$$\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0 \qquad (4.2)$$

وبمقارنة المعادلة الأخيرة بالمعادلة (4.1) نجد أنّ حركة النابض هي حركة اهتزازيّة توافقيّة وأنّ الدورة التي يقوم بها النابض لا تختلف البتّة عن الدورة التي قامت بها النقطة P في حركتها الدائريّة حول نقطة الأصل. ويمكننا الآن تحديد السرعة الزاويّة للنابض وكذلك تردّده من مقارنة المعادلتين (4.1) و(4.2):

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m}} \qquad \Rightarrow \qquad \nu = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{m}} \qquad (4.3)$$

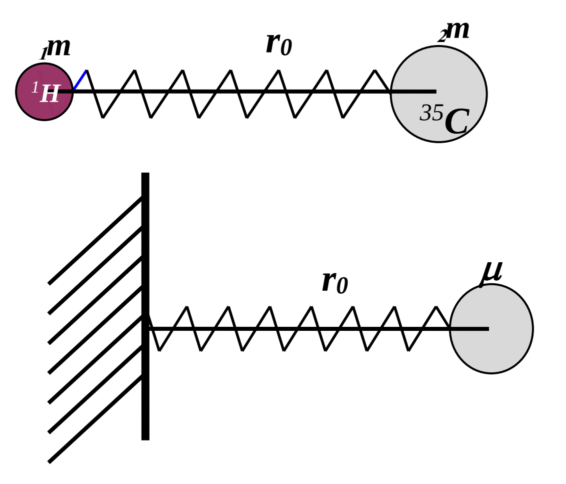
وتبيّن المعادلة الأخيرة أنّ تردّد النابض صفةٌ أصيلة فيه لا تعتمد إلاّ على عاملين اثنين لا غير، هما ثابت قوّة النابض ومقدار الكتلة المتّصلة به، بغضّ النظر عن قيمة الاستطالة الابتدائيّة x0، إذ لا تأثير لها على تردّد النابض وإن كانت تحدّد الطاقة الكلية للنابض وبالتالي السرعة التي تتحرّك بها الكرة. يسمّى هذا التردّد الخاص بالنابض بالتردّد الأساسي (fundamental frequency) ويرمز له بالرمز ••.

تدريب (1): اشتقّ من المعادلة (4.3) وحدة ثابت القوّة k حسب النظام الدولي للوحدات (SI units).

تدريب (•): احسب تردّد نابض ثابت قوّته هو 2000 N/m ومربوط بكتلة مقدارها 2 g.

المهتزّ التوافقيّ والرابطة الكيميائيّة :

تنبع أهمّيّة نموذج المهتزّ التوافقي للكيميائيّين من حقيقة أنّه يمكن استخدام هذا النموذج لوصف الحركة الاهتزازيّة للذرّات المكوّنة للجزيئات، حيث تُعتبر الروابط الكيميائيّة نوابض تربط بين الذرّات مُمَكِّنةً إيّاها من الاهتزاز. ولتوضيح هذه الفكرة نتأمّل في جزيء ثنائي الذرّات مثل 1H-35Cl:



تمثّل r0 في الرسم أعلاه طول الرابطة بين الكلور والهيدروجين (bond length) وهي متوسّط المسافة بين نواتي الذرّتين (internuclear distance)، وهي كذلك طول النابض الذي يمثّل الرابطة. ونستطيع أن نثبت أنّه، ولتسهيل الأمر، يمكن الاستعاضة في هذا النموذج عن الذرّتين المعنيّتين بجسم واحد فقط يرتبط بأحد طرفي النابض، في حين يكون طرف النابض الآخر متّصلاً بالحائط، وعليه تصبح المسألة متعلّقة بحركة جسم واحد بدلاً من حركة جسمين، ويكون مقدار استطالة هذا الجسم مساوياً لمقدار التغيّر في طول الرابطة بين الذرّتين نتيجة اهتزازهما مبتعدين ومقتربين من بعضهما. أمّا كتلة هذا الجسم الواحد فتسمّى بالكتلة المختَزَلة (reduced mass) ويرمز لها بالرمز • وتُحسب على النحو التالي:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad \Rightarrow \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

تدريب (3): احسب التردّد الذي يهتزّ به جزيء 1H-35Cl إذا علمت أنّ ثابت قوّة الرابطة بين ذرّتي الهيدروجين والكلور هو 476 Nm-1!

$$m_1 = m_H = \frac{M_H}{N_{av}} = \frac{1g\,mol^{-1}}{6.02\times10^{23}\,mol^{-1}} = 1.661\times10^{-24}g = 1.661\times10^{-27}kg$$

$$m_2 = m_{Cl} = \frac{M_{Cl}}{N_{av}} = \frac{35\,g\,mol^{-1}}{6.02\times10^{23}\,mol^{-1}} = 5.814\times10^{-23}g = 5.814\times10^{-26}kg$$

$$\mu = \frac{m_1\cdot m_2}{m_1+m_2} = 1.615\times10^{-27}kg$$

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}} = \frac{1}{6.28}\sqrt{\frac{476\,Nm^{-1}}{1.615\times10^{-27}kg}} = \frac{1}{6.28}\sqrt{\frac{476\,kgms^{-2}m^{-1}}{1.615\times10^{-27}kg}} = 8.65\times10^{13}s^{-1}$$

ويفيد الجواب أنّ ذرّتي الكلور والهيدروجين خلال اهتزازهما يقومان بما يقرب من مئة مليون مليون دورة في الثانية الواحدة!!!!

تدريب (4): إذا كان التردّد الأساسي لجزيء أوّل أكسيد الكربون (CO) هو 2170 cm-1، وكان التردد الأساسي لجزيء أوّل أكسيد النيتروجين (NO) هو 1904 cm-1، فأيّ الرابطتين تكون أقوى، في CO أم في NO؟

المطلوب في السؤال هو تحديد قيمة ثابت القوّة k بالنسبة للرابطتين باستخدام المعادلة (4.3)، وكلّما كانت k أكبر كانت الرابطة أقوى والعكس صحيح.

لكن يجب التنبّه إلى أنّ التردّد قد أعطي بوحدة cm-1 وليس بوحدة s-1. يسمّى التردّد عندما يُعطى بوحدة cm-1 بالعدد الموجي ($\tilde{\nu}$) والذي يعرّف بأنّه مقلوب الطول الموجي وتكون العلاقة بينه وبين التردّد على النحو التالي:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \qquad (c = \nu \cdot \lambda)$$

الخطوة الأولى في الحلّ هي إذاً حساب التردد • بوحدة s-1، ومن ثمّ k.

$$\nu^{o}_{CO} = \tilde{\nu} \cdot c = 2170\, cm^{-1} \times 3.0 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1} = 6.51 \times 10^{13} s^{-1}$$
$$\nu^{o}_{NO} = \tilde{\nu} \cdot c = 1904\, cm^{-1} \times 3.0 \times 10^{10} cm \cdot s^{-1} = 5.71 \times 10^{13} s^{-1}$$

معادلة شرودنجر للمهتزّ التوافقي أحادي الأبعاد

لمعرفة ماذا تقول نظرية الكمّ عن المهتزّ التوافقي يجب علينا أوّلاً وضع معادلة شرودنجر الخاصّة بهذا النظام ومن ثَمّ القيام بحلّها، ونبدأ بمعادلة شرودنجر بصورتها العامّة (المعادلة 2.9):

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$
$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + V(x)\right]\psi(x) = E\psi(x)$$
$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 \mu}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}kx^2\right]\psi(x) = E\psi(x)$$

لتبسيط المعادلة الأخيرة نلجأ إلى تعويض x لتصبح على الصورة

$$x = \frac{1}{\sqrt{\alpha}} y = \alpha^{-1/2} y$$

حيث أنّ y عدد لا وحدة له، وتصبح بذلك معادلة شرودنجر بدلالة y على النحو التالي:

$$-\frac{h^2 \alpha}{8\pi^2 \mu} \frac{\partial^2 \psi(y)}{\partial y^2} + \frac{1}{2} k \alpha^{-1} y^2 \psi(y) = E\psi(y) \qquad (4.4)$$

وحيث أنّ كلّ حدّ في المعادلة الأخيرة يحتوي على (y)• فإنّ وحدة (y)• لا تهمّ. إلاّ أنّنا

نلاحظ أنّ • في طرف المعادلة الأيمن مضروب بالطاقة ممّا يعني أنّ كلاً من $\frac{1}{2} k \alpha^{-1} y^2$

و $-\frac{h^2 \alpha}{8\pi^2 \mu}$ يجب أن تكون لها وحدات طاقة لتستقيم الوحدات على طرفي المعادلة.

ونستطيع اختيار قيمة الثابت • بعناية لتكون مُعاملات $y^2\psi(y)$ و $\partial^2\psi(y)/\partial y^2$ متساوية:

$$\frac{h^2\alpha}{8\pi^2\mu} = \frac{1}{2} k \alpha^{-1}$$

$$\alpha^2 = \frac{4\pi^2 \mu k}{h^2} \qquad \Rightarrow \qquad \alpha = \frac{2\pi}{h}\sqrt{\mu k}$$

$$\hbar = \frac{h}{2\pi} \qquad\qquad k = \mu\omega^2$$

$$\alpha = \frac{\mu\omega}{\hbar}$$

وتكون بذلك وحدة الطاقة المضروبة بـ $y^2\psi(y)$ أو بـ $\partial^2\psi(y)/\partial y^2$ هي

$$\frac{1}{2}k\alpha^{-1}=\frac{1}{2}k\left(\frac{h}{2\pi}\frac{1}{\sqrt{\mu k}}\right)=\frac{1}{2}h\left(\frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\right)=\frac{1}{2}h\nu$$

وتكون الطاقة الكلّيّة للنظام من مضاعفات هذه الوحدة

$$E=const\times\left(\frac{1}{2}h\nu\right)$$

ويتمّ كتابة الثابت على الصورة (2n+1) حيث أنّ n عدد غير مقيّد لا وحدة له

$$E=\frac{1}{2}h\nu(2n+1)$$

وقد اختيرت هذه الصورة للثابت وذلك لتحويل معادلة شرودنجر (المعادلة 4.4) إلى صورة مألوفة رياضيّاً وهي ما يعرف بمعادلة هيرميت التفاضلية (Hermite Differential Equation)

$$f''(y)-2y\,f'(y)+2n\,f(y)=0$$

$$\psi(y)=f(y)\cdot e^{-\frac{y^2}{2}}$$

لتكون الدوالّ التي نحصل عليها عند حلّ معادلة هيرميت التفاضلية مقبولةً كدوالّ موجيّة يجب أنْ تتحقّق الشروط المذكورة في الصفحات 38-40، وهذا لا يتأتّى إلاّ إذا كانت n عدداً صحيحاً غير سالب (n=0, 1, 2, 3, ...)، وتكون الدالّة الموجيّة على الشكل:

$$\psi(y) = N_n \cdot H_n(y) \cdot e^{-y^2/2}$$

أمّا Hn(y) فتعرف باسم متعدّدة حدود هيرميت (Hermite polynomials) وقيمها موضّحة في الجدول التالي، و Nn هو الثابت الذي يحقّق شرط العياريّة وصيغته العامّة هي:

$$\text{.....} \quad N_n = \left[\left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{2^n \cdot n!} \right]^{1/2} \quad \text{......}$$

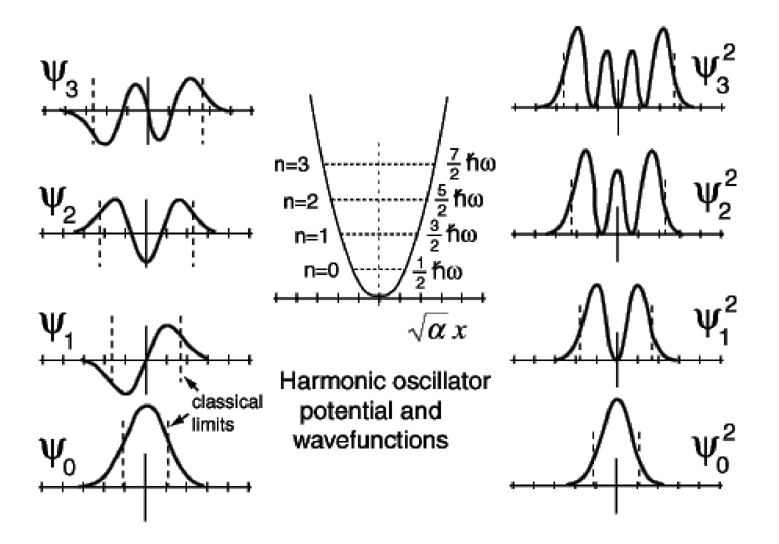
تكون طاقة الاهتزاز (vibrational energy) منفصلة لا متّصلة وتعتمد على عدد كم الاهتزاز n (vibrational quantum number):

$$E_n = h\nu_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \omega_0 \left(n + \frac{1}{2} \right) \quad (4.5)$$

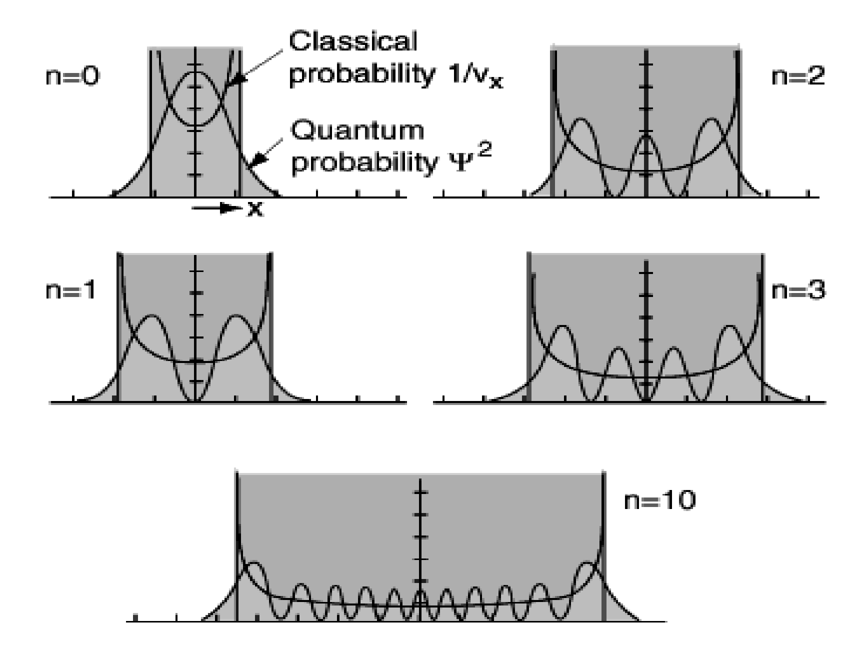
هذا بخلاف الفيزياء التقليدية حيث طاقة الاهتزاز متّصلة وقد تحمل أيّة قيمة لأنّها تعتمد أوّلاً وأخيراً على مقدار الاستطالة الابتدائية x0 والتي لا قيود على القيم التي يمكن أنْ تأخذها.

n	•n	Hn	En
•	$\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	•	$\frac{1}{2}\hbar\omega_0$
•	$\frac{1}{\sqrt{2}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	•y	$\frac{3}{2}\hbar\omega_0$
•	$\frac{1}{\sqrt{8}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	4y2-2	$\frac{5}{2}\hbar\omega_0$
•	$\frac{1}{\sqrt{48}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	•y3-12y	$\frac{7}{2}\hbar\omega_0$
•	$\frac{1}{\sqrt{384}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	16y4-48y2+12	$\frac{9}{2}\hbar\omega_0$
•	$\frac{1}{\sqrt{3840}}\left(\frac{1}{\pi}\right)^{1/4}$	32y5-160y3+120y	$\frac{11}{2}\hbar\omega_0$

ونجد في الشكل التالي نتائج ميكانيكا الكم الخاصّة بالمهتزّ التوافقي أحادي لأبعاد موضّحة:



ونستنبط من الرسم السابق وجهاً آخر للاختلاف بين الفيزياء التقليدية وميكانيكا الكم، ففي حين تقرّر الفيزياء التقليدية أنّ احتمال تواجد الكرة المهتزّة يكون أكبر ما يكون عند الأطراف (قيم استطالة كبيرة، سالبة أو موجبة) حيث تكون سرعة الكرة أقلّ ما تكون ويكون بالتالي الزمن الذي تُقضّيه الكرة عند الأطراف كبيراً، نجد أنّ نتائج ميكانيكا الكم تشير إلى أنّ احتمال تواجد الكرة يكون في مستويات الطاقة الدنيا (مثل n=0) أكبر ما يكون في الوسط، أي عند قيم استطالة حول x=0، كما هو واضح من مربع الدالة الموجية. وتلتقي الفيزياء التقليدية وميكانيكا الكم عند مستويات الطاقة العليا كما يقتضي مبدأ التطابق (ص56).



لو دقّقنا النظر في الرسمين الأخيرين لوجدنا أنّ مربّع الدالة الموجية •• يتجاوز نقطتي الاستطالة القصوى x0 و x0– ممّا يعني أنّ هنالك احتمالاً أن تتواجد الكرة خلال اهتزازها بعد نقطة الاستطالة الابتدائية. تسمّى هذه الظاهرة بالاختراق النفقي (Tunneling) وهو أمر غريب جدّاً لا مثيل له في عالم الفيزياء التقليدية، بل وتعتبره الفيزياء التقليدية مرفوضاً لخرقه قانون حفظ الطاقة! فالطاقة الكلّيّة كما ورد ذكره من قبل تساوي $E_{total} = \frac{1}{2} k x_0^2$ ،

ولو جاوَزَتْ الكرة النقطة x0 فهذا يعني زيادةً في طاقتها ولكنّ الطاقة لا تأتي من العدم، لهذا لا يمكننا –حسب الفيزياء التقليدية- تصوّر أن تجاوز الكرة النقطتين x0- وx0.

بالرغم من صعوبة تصديق حصول مثل هذا الأمر الذي تتنبّأ به ميكانيكا الكم إلاّ أنّ قيام العلماء بتطوير تقنيات مبدؤها ظاهرة الاختراق النفقي يقطع كلّ شكوك، نذكر منها على سبيل المثال الميكروسكوب النفقي المسحي (scanning tunneling microscope) والذي أمكن بواسطته رؤية ذرّات سطوح المواد الصلبة.

تدريب (5): برهن على أنّ الدالّة الموجيّة •• هي دالّة مميّزة بالنسبة إلى مؤثّر الطاقة الهاميلتوني. جِد القيمة المميزة!

تدريب (6): احسب احتمالية أن يتجاوز مهتزّ توافقي في مستوى الطاقة الصفري قيم الاستطالة القصوى.

نحسب أولاً احتمال تجاوُزِ المهتزّ للنقطة x0، ويكون احتمال تجاوز النقطة x0– مساوياً لاحتمال تجاوز النقطة x0 بسبب تماثل الدالّة.

$$P_{>x_0} = \int_{x_0}^{\infty} \psi_n^2(x)dx = \int_{y_0}^{\infty} \psi_n^2(y)dy = \int_{y_0}^{\infty} \left[N_n H_n(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \right]^2 dy$$

$$P_{>x_0} = \int_{y_0}^{\infty} \left[N_0 H_0(y) e^{-\frac{y^2}{2}} \right]^2 dy = \int_{y_0}^{\infty} \left[\left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/4} e^{-\frac{y^2}{2}} \right]^2 dy = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \int_{y_0}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

ولكن

$$E_0 = \frac{1}{2} k x_0^2 = \frac{1}{2} k \alpha^{-1} y_0^2 \qquad\qquad E_0 = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$\frac{1}{2} k \alpha^{-1} y_0^2 = h\nu \left(n + \frac{1}{2} \right)$$

$$y_0^2 = 2 \frac{h\nu\alpha}{k} \left(n + \frac{1}{2} \right) = 2 \frac{h\nu \ \mu\omega}{\mu\omega^2 \ \hbar} \left(n + \frac{1}{2} \right) = (2n+1)$$

$$y_0 = \sqrt{(2n+1)}$$

إذاً

$$P_{>x_0} = \left(\frac{1}{\pi} \right)^{1/2} \int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty} e^{-y^2} dy$$

$$P_{total} = 2P_{>x_0} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\sqrt{2n+1}}^{\infty} e^{-y^2} dy = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{1}^{\infty} e^{-y^2} dy = 1 - erf(1) = 0.1573$$

حيث أنّ erf هي ما يسمّى بدالّة الخطأ (error function)، وهذا نابع من أنّ الدالة e^{-y^2} هي أساس دالّة التوزيع الطبيعي (normal distribution function) أو دالّة توزيع جاوس (Gauss distribution function) والتي تستخدم في وصف الخطأ التجريبي المرتبط بالقياسات وفي تحديد الانحراف المعياري (standard deviation) ومقدار التشتّت (variance) (انظر الكيمياء التحليليّة). أمّا قيم دالّة الخطأ فهي مجدولة ومنها استقينا القيمة أعلاه.

وتشير نتيجة التدريب السابق إلى أنّ المهتز التوافقي الموجود في مستوى الطاقة الصفري ينفق ما يقرب من 16% من وقته في المنطقة الممنوعة كلاسيكيّاً حيث يمتلك طاقة أعلى من تلك التي تسمح بها الفيزياء التقليدية، وهي قيمة لا يُستهان بها البتّة. ويوضّح الجدول التالي أنّ احتمال تواجد المهتز التوافقي في المنطقة الممنوعة كلاسيكيّاً يتناقص بازدياد n ويؤول إلى الصفر عندما تؤول n إلى المالانهاية ($n\longrightarrow\infty$) ممّا يتّفق مع مبدأ التطابق.

n	0	1	2	3	4
P	0.1573	0.1116	0.0951	0.0855	0.0785

طاقة نقطة الصفر (Zero-point energy)

حسب النظرية الحركيّة للغازات فإنّ الطاقة الحركيّة لجزيئات الغاز تتناسب تناسباً طردياًّ مع درجة حرارته. ماذا يحدث لو برّدنا الغاز إلى درجة حرارة الصفر المطلق؟ ستتوقّف جزيئات الغاز بالضرورة عن الحركة! هذا ما يتنبأّ به أيضاً القانون الثالث للديناميكا الحراريّة والذي ينصّ على أنّ العشوائيّة (entropy) تكون صفراً عند درجة حرارة الصفر المطلق، ممّا يعني أنّه لا حركة عند هذه الدرجة.

تُفاجِئنا ميكانيكا الكم بأن ذرّات الموادّ الصلبة وكذلك ذرّات الجزيئات متعدّدة الذرّات لا تتوقّف عن الحركة عند درجة حرارة الصفر المطلق، ويدلّ على ذلك أنّ الطاقة الاهتزازية حسب المعادلة (4.4) لا يمكن أن تساوي صفراً لأنّ أصغر قيمة لعدد الكم الاهتزازي n هو صفر،•وأقلّ طاقة اهتزازيّة بالتالي هي $E_0 = \frac{1}{2}\hbar\,\omega_0$. وفي حقيقة الأمر فإنّ التوقّف عن الحركة يتعارض مع مبدأ عدم التحديد لأنّ الذرّات بتوقّفها عن الحركة تصبح سرعتها معلومةً بدقّة (ومقدارها صفر) ويصبح كذلك المكان الذي تتواجد فيه معلوماً بدقة. وسنرى فيما يلي كيف أنّ طاقة الصفر يمكن اشتقاقها من مبدأ عدم التحديد:•

تتألّف الطاقة الكلّية للمهتز التوافقي من مجموع طاقة الوضع وطاقة الحركة:

$$E = E_{pot} + E_{kin}$$

$$E = \frac{1}{2}k\,x^2 + \frac{1}{2}mv^2$$

أقلّ طاقة يمكن أنْ يمتلكها هذا المهتز يحدّدها مقدار الشكّ في قيمة العزم الخطّي وفي قيمة الموقع:

$$E = \frac{1}{2}k\left(\Delta x\right)^2 + \frac{1}{2}m\left(\Delta v\right)^2$$

نعوّض في المعادلة أعلاه أقلّ قيمة ممكنة للخطأ في قيمة العزم الخطي وفي قيمة الموقع:

$$\Delta p = \frac{h}{4\pi\,\Delta x} = \frac{\hbar}{2\left(\Delta x\right)} \qquad \Rightarrow \qquad \Delta v = \frac{\hbar}{2\,m\cdot\Delta x}$$

$$E = \frac{1}{2}k\left(\Delta x\right)^2 + \frac{\hbar^2}{8m}\frac{1}{\left(\Delta x\right)^2}$$

نحدّد القيمة الدنيا للطاقة بإيجاد المشتقة الأولى لمعادلة الطاقة أعلاه بالنسبة لـx• وتُسوّى المشتقة بصفر ونحدّد من ثمّ قيمة x• التي تكون عندها قيمة الطاقة قيمةً دنيا:

$$k(\Delta x) - \frac{\hbar^2}{4m} \cdot \frac{1}{(\Delta x)^3} = 0$$

$$(\Delta x)^4 = \frac{\hbar^2}{4mk}$$

$$\omega^2 = \frac{k}{m} \qquad \Rightarrow \qquad k = m\omega^2$$

$$(\Delta x)^2 = \sqrt{\frac{\hbar^2}{4mk}} = \sqrt{\frac{\hbar^2}{4m^2\omega^2}} = \frac{\hbar}{2m\omega}$$

تعوّض x• في معادلة الطاقة:

$$E = \frac{1}{2}k(\Delta x)^2 + \frac{\hbar^2}{8m}\frac{1}{(\Delta x)^2} = \frac{1}{2}m\omega^2\frac{\hbar}{2m\omega} + \frac{\hbar^2}{8m}\frac{2m\omega}{\hbar} = \frac{1}{4}\hbar\omega + \frac{1}{4}\hbar\omega = \frac{1}{2}\hbar\omega$$

من الجدير ذكره أنّ طاقة نقطة الصفر تلك هي المسؤولة عن عدم تجمّد الهيليوم السائل تحت الضغط الجوّي مهما انخفضت درجة حرارته.

تدريب (7): احسب طاقة نقطة الصفر لجزيء 1H-35Cl (تدريب 3).

$$E_0 = \frac{1}{2}h\nu_0 = \frac{1}{2} \times 6.6 \times 10^{-34}\,Js \times \left(8.65 \times 10^{13}\,s^{-1}\right) = 2.85 \times 10^{-20}\,J$$

تدريب (8): احسب طاقة نقطة الصفر لجزيء D-35Cl، إذا كان له نفس ثابت قوة الرابطة الخاص بجزيء 1H-35Cl.

ذرّة الهيدروجين

ذرّة الهيدروجين (أو شبيهات ذرّة الهيدروجين) هي أبسط أنواع الذرّات، تتكوّن من جسيمين فقط: إلكترون يدور حول النواة منجذباً إليها بواسطة القوى الكولوميّة. لمعرفة صفات هذا الإلكترون المختلفة (الطاقة، السرعة، المكان الذي يتواجد فيه، ....الخ) يجب علينا القيام بحلّ معادلة شرودنجر لذرّة الهيدروجين والتي يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V\right)\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = E\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

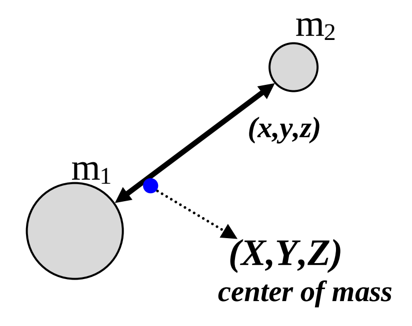
حيث أنّ الإحداثيّات (x1,y1,z1) تمثّل إحداثيّات الإلكترون و(x2,y2,z2) تمثّل إحداثيّات النواة، أمّا • فهي الدالة الموجيّة الكلّيّة. يتعذّر حال معادلة شرودنجر بهذه الصورة حيث أنّ الدالة الموجيّة الكلية تعتمد على ستّ متغيّرات، ولكنّنا نستطيع بالقليل من المجهود الرياضي أن نقسّم الدالة الكلية إلى دالّتين فرعيّتين:

$$\psi(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2) = \psi(X, Y, Z)\cdot\psi(x, y, z)$$

(5.1)

الدالة الفرعيّة الأولى (X,Y,Z)• تعتمد فقط على إحداثيّات مركز الثقل (center of mass)، أي تلك النقطة التي تتوزّع حولها كتلة الجسم "بتساوٍ" ويمكننا بذلك أن نعتبرها ممثّلاً عن الجسم كلّه إذا أردنا أن نفرضه نقطة واحدة في الفضاء. هذه الدالّة الفرعية ليست ذات أهمّية بالنسبة إلينا إذ إنّها تمثّل حركة الجزيء الإنسحابيّة في الفضاء (translational motion)، ويمكننا بذلك حذفها من معادلة شرودنجر.

أمّا الدالّة الفرعيّة الثانية (x,y,z)• فتعتمد على المسافة الفاصلة بين الإلكترون والنواة، وهي الدالة محلّ اهتمامنا لأنّها تصف حركة الإلكترون حول النواة.



وبتعويض المعادلة (5.1) في معادلة شرودنجر نحصل على:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2+V\right)\psi(X,Y,Z)\cdot\psi(x,y,z)=E\psi(X,Y,Z)\cdot\psi(x,y,z)$$

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2+V\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z) \qquad \text{..........(5.2)}$$

ونكون بهذا التعويض كأنّنا ثبّتنا الجزيء في الفضاء ومنعناه من الحركة وقمنا بدراسة حركة الإلكترون حول النواة الثابتة والتي يمكن اعتبارها موجودة في نقطة الأصل لنظام الإحداثيّات. كما نلاحظ في المعادلة الأخيرة أنّه قد تمّ -نتيجةً لتقسيم الدالّة الموجيّة الكلية إلى الدالّتين الفرعيّتين حسب المعادلة 5.1- استبدال الكتلة m في المعادلة الأصلية بالكتلة المختزلة • (reduced mass) حيث أنّ

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} + \frac{1}{m_3} + \ldots$$

$$For\ two - particle\ system: \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} \qquad \Rightarrow \qquad \mu = \frac{m_1 \cdot m_2}{m_1 + m_2}$$

وتكون بذلك الكتلة المختزلة لذرّة الهيدروجين قريبةً جدّاً من كتلة الإلكترون:

$$\mu = \frac{m_e \cdot m_n}{m_e + m_n} \approx \frac{m_e \cdot m_n}{m_n} = m_e$$

ونرجع إلى معادلة شرودنجر التي تصف حركة الإلكترون حول النواة الثابتة (المعادلة 5.2) لنعوّض فيها الطاقة الوضعية (V) للإلكترون الواقع تحت تأثير الحقل الكهربائي للنواة:

$$V = -\frac{Ze^2}{4\pi\,\varepsilon_0\, r}$$

فتصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla^2-\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(x,y,z)=E\psi(x,y,z)$$

المشكلة التي سنواجهها عند محاولتنا حلّ المعادلة الأخيرة هي أنّه لا يمكننا فصل المتغيّرات x و y و z عن بعضها بسبب وجود r في طاقة الوضع، ولذلك نلجأ إلى نقل المسألة من نظام الإحداثيّات الديكارتي بمتغيّراته x و y و z إلى نظام الإحداثيّات الكروي بمتغيّراته r و • و •. يمثّل الرسم التالي العلاقة بين متغيَرات

وبناءَ على الرسم أعلاه، فإنّ أيّة نقطة في الفضاء (x,y,z) يمكن تعريفها بواسطة بعد هذه النقطة عن مركز الأصل (r)، والزاوية • التي يصنعها الخط الواصل بين هذه النقطة ونقطة الأصل وبين المحور z، والزاوية • الواقعة بين إسقاط الخط الواصل بين هذه النقطة ونقطة الأصل وبين محور السينات x.

لتحويل معادلة شرودنجر من النظام الديكارتي إلى النظام الكروي يجب علينا أن نحدّد المشتقات الثانية بالنسبة لـ x وy و z ($\frac{\partial^2}{\partial x^2}$، $\frac{\partial^2}{\partial y^2}$، $\frac{\partial^2}{\partial z^2}$) بدلالة r و • و •، وليس هذا بالأمر الصعب إذ كلّ ما علينا فعله هو إيجاد المشتقة الأولى حسب ما هو مبيّن أسفل الصفحة السابقة مقابل الرسم ومن ثمّ إيجاد المشتقة الثانية بنفس الطريقة، إلاّ أنّ الاشتقاق المطلوب طويل جدّاً ومرهق ولذلك فإنّنا ننتقل إلى النتيجة النهائية مباشرة:

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}$$

وتصبح بذلك معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right] - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi) = E\psi(r,\theta,\phi)$$

ونلاحظ الآن أنّ الدالّة الموجية أصبحت بدلالة r و • و •.نرتّب المعادلة لتصبح:

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi(r,\theta,\phi) + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)\psi(r,\theta,\phi) = 0$$

لحلّ هذه المعادلة نقوم بفصل المتغيّرات (variable seperation) حيث نكتب الدالّة الكلّيّة • والتي تعتمد على المتغيّرات الثلاث r و • و • على شكل حاصل ضرب ثلاث دالاّت فرعيّة كلّ واحد منها لا يعتمد إلاّ على متغيّرٍ واحد:

$$\psi(r,\theta,\phi) = R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

نعوّض الدالاّت الفرعية في المعادلة الأخيرة ونحصل على:

$$\left[\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right) + \frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

$$+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi) = 0$$

وبفكّ الأقواس في السطر الأول من المعادلة الأخيرة:

$$\frac{\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{R(r)\cdot\Phi(\phi)}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{R(r)\cdot\Theta(\theta)}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}$$
$$+\frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)=0$$

وبقسمة المعادلة الأخيرة على $R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$ وضربها بـr2 و •sin2:

$$\frac{\sin^2\theta}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}+\frac{8\pi^2\mu\, r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=0$$

ثمّ نجمّع الحدود:

$$\frac{\sin^2\theta}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu\, r^2\sin^2\theta}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}$$

(5.3)

المعادلة الأخيرة في غاية الأهمّية:

الحدود إلى يسار المعادلة لا تعتمد إلاّ على r و • فقط، في حين يعتمد الحدّ الوحيد إلى يمين المعادلة على • فقط. ماذا سيحدث إذا حاولنا مثلاً تغيير r؟ حيث أنّ يمين المعادلة لا يعتمد على r فإنّه سيبقى ثابتاً، وهذا يعني أنّ مجموع الحدود الثلاثة يسار المعادلة ثابت بالضرورة مهما غيّرنا في قيمة r. نفس المنطق ينطبق أيضاً على • و •. نستنتج من ذلك أنّ المقدار على يمين المعادلة ثابت، وكذلك المقدار على يسار المعادلة، ولنكتب هذا الثابت على الصورة m2 حيث أنّ m هو عدد ما لا قيود على قيمته.

حلّ معادلة فاي (•-equation)

لنكتب ما استنتجناه فوق على شكل معادلة رياضية:

$$-\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}=m^2 \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}=-m^2\cdot\Phi(\phi)$$

(5.4)...

من الواضح أنّ المعادلة الأخيرة هي معادلة قيمة مميّزة ومن السهل معرفة أنّ الدالّة $\Phi(\phi)=A\cdot e^{im\phi}$ هي دالّة مميّزة (تحقّق بنفسك من صلاحية المعادلة الفائتة كحلّ لمعادلة القيمة المميّزة). نحاول الآن معرفة قيمة الثابت A لتكون الدالة عياريّة:

$$\int_0^{2\pi}\Phi^*(\phi)\cdot\Phi(\phi)\,d\phi=1 \qquad \int_0^{2\pi}Ae^{-im\phi}\cdot Ae^{im\phi}\,d\phi=1$$

$$A^2\int_0^{2\pi}d\phi=1 \qquad A^2\,(2\pi)=1 \qquad A=\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$$

نلاحظ أنّنا في التكامل أعلاه جعلنا حدود التكامل من 0 إلى •2، لأنّ هذه هي الحدود التي تتحرّك فيها الزاوية •. لنفرض أنّ الخط المُسقَط (ص76) موجود بالضبط فوق محور السينات، عندها تكون الزاوية • صفراً. عندما يبدأ الخط المسقط بالدوران حول المحور z تكبر •شيئاً فشيئاً حتى تكتمل الدورة (•2=360°). أيّة دورة أخرى هي في حقيقة الأمر مجرّد إعادة للدورة الأولى ممّا يعني أنّ •تعيد نفسها.

بناءَ على ما تقدّم، وحيث أنّ الدالّة الموجيّة يجب أن تكون أحاديّة القيمة، فإنّ قيمة الدالّة • عند الزاوية • يجب أن تكون مساويةً لقيمتها عند الزاوية ••••، لأنّهما في حقيقة الأمر نفس الزاوية. رياضيّاً نكتب ذلك كما يلي:

$$\Phi(\phi) = \Phi(\phi + 2\pi)$$
$$A \cdot e^{im\phi} = A \cdot e^{im(\phi+2\pi)} = A \cdot e^{im\phi} \cdot e^{i\,m\,2\pi}$$
$$e^{i\,m\,2\pi} = 1$$
$$\cos(2\pi m) + i\,\sin(2\pi m) = 1$$
$$\cos(2\pi m) = 1$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 \ldots\ldots$$

من الواضح أنّ شرط أحاديّة القيمة وضع قيوداً على القيم المسموح لـm أن تأخذها فأصبحت m بذلك عدد كم (quantum number).

حلّ معادلة ثيتا (•-equation)

نعوّض المعادلة (5.4) في المعادلة (5.3)، نقسم على •sin2 فنحصل على:

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)+\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}$$

نُرتّب المعادلة:

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)$$

حيث أنّ تغيير r لا يغيّر طرف المعادلة اليمين، كما أنّ تغيير • لا يغيّر طرف المعادلة اليسار، لا بدّ إذاً أن يكون طرفا المعادلة ثابتاً ولنكتب هذا الثابت على الصورة l(l+1):

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=l(l+1)$$

(5.5)

$$\frac{+m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\cdot\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=l(l+1)\quad(5.6)....$$

تسمّى المعادلة الأخيرة بمعادلة ثيتا (•-equation)، وهي معادلة مألوفة لدى علماء الرياضيّات وتسمّى معادلة لوجاندر (Legendre) التفاضليّة وحلولها معروفة تحت اسم متعدّدات حدود لوجاندر (Legendre Polynomials) نسبةً إلى عالم الرياضيات لوجاندر. وتضع حلول هذه المعادلة قيوداً على القيم التي يمكن لـ l أن تأخذها لتكون المعادلة صحيحة ولتكون الدالة • مقبولةً كدالّة موجيّة، إذ يجب أن تكون l صفراً أو عدداً صحيحاً موجباً، كما تضع المعادلة قيوداً على القيم التي يمكن لـm أن تأخذها فلا يسمح لها بتجاوز قيمة l.

$$l = 0, 1, 2, 3 .....$$
$$m = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3 ... \pm l$$

يوضّح الجدول التالي الحلول المقبولة لـ•• و • عند القيم المختلفة المسموح بها لـ• و l. يُلاحظ أنّنا نستطيع بشكلٍ عام أن نكتب الحلول على الصورة m• و l m•، حيث أنّ الدالّة الفرعيّة •لا تعتمد إلاّ على m أمّا الدالة الفرعيّة • فتعتمد على كلٍّ من m و l.

l	m	•l,m(•)	•m(•)
0	0	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	0	$\sqrt{\frac{3}{2}}\cos(\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
1	•1	$\frac{\sqrt{3}}{2}\sin(\theta)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$
2	0	$\sqrt{\frac{15}{8}}\left(3\cos^2\theta-1\right)$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}$
2	•1	$\sqrt{\frac{15}{4}}\sin\theta\cos\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i\varphi}$
2	•2	$\sqrt{\frac{15}{16}}\sin^2\theta$	$\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{\pm i2\varphi}$

حلّ معادلة الدالّة القطريّة (R-equation)

من المعادلة (5.5):

$$\frac{1}{R(r)\cdot}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R(r)}{\partial r}\right)+\frac{8\pi^2\mu r^2}{h^2}\left(E+\frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\right)=l(l+1)$$

تسمّى المعادلة أعلاه بمعادلة الدالة القطرية، وبعيداً عن التفصيلات الرياضية وُجد أنّه كي تكون حلول هذه المعادلة مقبولة فيزيائيّاً فيجب أن يتمّ تعويض الطاقة في المعادلة أعلاه على الصورة:

$$E_n = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n^2} \quad (5.7)....$$

وبتعويض التعبير أعلاه في المعادلة (5.5) نحصل على مايسمّى بمعادلة لاجيرّ (Laguerre) التفاضليّة وحلولها معروفة تحت اسم متعدّدات حدود لاجيرّ (Laguerre Polynomials) نسبةً إلى عالم الرياضيات لاجيرّ (Laguerre). وتضع الحلول قيوداً عل قيم n إذ يجب أن تكون عدداً صحيحاً موجباً، كما تضع المعادلة قيوداً على l فلا تتجاوز القيمة (n-1).

$$n = 1, 2, 3, \ldots$$
$$l = 0, 1, 2, 3, \ldots (n-1)$$

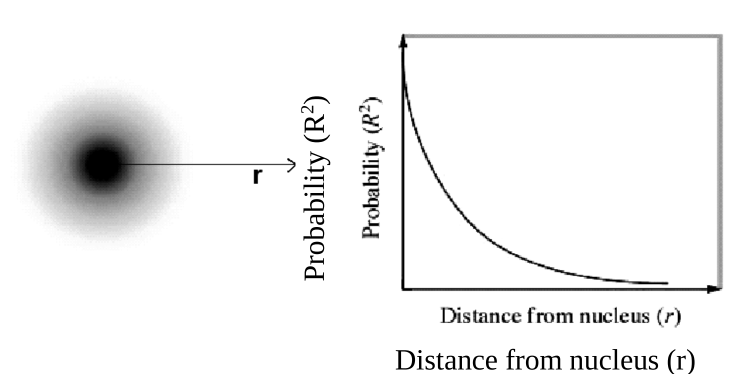
يكتب الحلّ العام لمعادلة الدالّة القطرية على الشكل Rn l، حيث أنّ الدالة القطرية تعتمد على قيمة عدديْ الكمّ n و l. يوضّح الجدول التالي الدالاّت القطرية عند القيم المختلفة لـn و l.

n	l	Rn,l(r)
1	0	$2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$
2	0	$\frac{1}{2\sqrt{2}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(2-\rho)e^{-\rho/2}$
2	1	$\frac{1}{2\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho e^{-\rho/2}$
3	0	$\frac{1}{9\sqrt{3}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(6-6\rho+\rho^2\right)e^{-\rho/2}$
3	1	$\frac{1}{9\sqrt{6}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}(4-\rho)\rho e^{-\rho/2}$
3	2	$\frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2 e^{-\rho/2}$

في الجدول الفائت: $\rho = \frac{2Z\,r}{a_0}$ ، في حين أنّ a0 هو نصف قطر بور $a_0 = \frac{\varepsilon_0\, h^2}{\pi\, m_e\, e^2}$.

سنحاول الآن أن نوضّح دلالة الدالّة القطريّة R من الناحية الفيزيائية. نعلم أنّ الدالة الموجية•• لا معنى فيزيائيّ لها وإنّما يعطينا مربع الدالة الموجيّة احتمالية تواجد الجسم في حجم غير متناه في ضآلته (d•) في الفضاء. كذلك الأمر بالنسبة للدالاّت الفرعية المكوّنة لـ••، وبالنسبة لـ R تحديداً

فإنّ مربّع الدالّة القُطريّة R2 يعبَر عن احتمال تواجد الإلكترون على أيّ خط ينطلق من النواة ويمتدّ إلى المالانهاية. يبيّن الرسم أدناه مربّع الدالة القطرية للفلك 1s، حيث تمثّل كثافة النقاط احتمال تواجد الإلكترون على ذلك البعد r من النواة ونلاحظ أنّه كلّما ابتعدنا عن النواة كلّما نقصت احتمالية تواجد الإلكترون على ذلك الخط أسيّاً (exponentially).

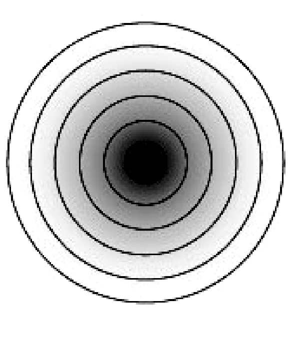


من المفيد أكثر معرفة احتمال تواجد الإلكترون في قشرة كرويّة (spherical shell) رفيعة جدّاً محيطة بالنواة نصف قطرها r. في هذه الحالة يكون الحجم الذي يتواجد فيه الإلكترون هو حجم هذه القشرة والذي يساوي مساحة سطح القشرة (مساحة سطح كرة) مضروبةً بسماكتها dr:

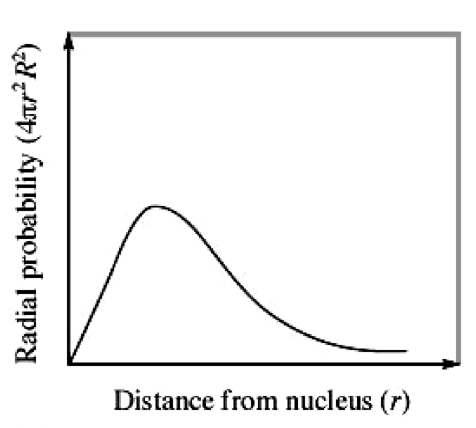
$$d\tau = 4\pi r^2 dr$$

$$P(r) = R^2 d\tau = 4\pi r^2 R^2 dr$$

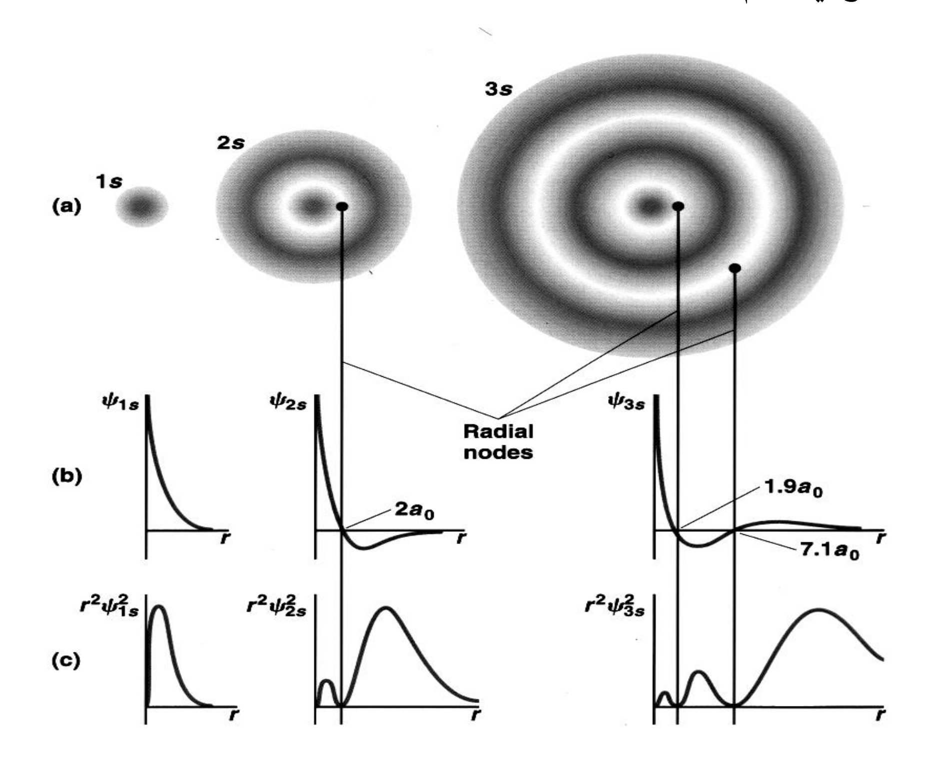
$$\frac{P(r)}{dr} = 4\pi r^2 R^2 \qquad \textit{Radial Probability Distribution}$$







ويسمّى المنحنى الذي نحصل عليه بهذه الطريقة بتوزيع الاحتمالية القطريّة وهو موّضح في الرسم أعلاه للفلك 1s.



ونجد في الرسم أعلاه الدالّات الموجية وتوزيع الاحتماليّة القطرية للأفلاك 1s, 2s, 3s، ويلاحظ في الأفلاك 2s, 3s وجود العُقَد حيث لا يتواجد الإلكترون البتة.

تدريب (1): احسب نصف قطر القشرة التي يكون احتمال تواجد إلكترون 1s في ذرّة الهيدروجين فيها أكبر ما يكون.

$$\frac{d\left(4\pi r^2 R^2\right)}{dr}=0 \qquad (\max imum)$$

$$R^2=\left(2\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}e^{-\rho/2}\right)^2=\frac{4Z^3}{a_0^3}e^{-\rho}=\frac{4Z^3}{a_0^2}e^{-2Zr/a_0}$$

$$Z=1 \qquad R^2=\frac{4}{a_0^3}e^{-2r/a_0}$$

$$\frac{d\left(4\pi r^2 R^2\right)}{dr}=\frac{d}{dr}\left(\frac{16\pi}{a_0^3}r^2\cdot e^{-2r/a_0}\right)=\frac{16\pi}{a^3}\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot e^{-2r/a_0}\right)=0$$

$$\frac{d}{dr}\left(r^2\cdot e^{-2r/a_0}\right)=0=r^2\left(-\frac{2}{a_0}e^{-2r/a_0}\right)+2re^{-2r/a_0}=0$$

$$-\frac{2}{a_0}r^2+2r=0 \qquad \Rightarrow \qquad r=a_0$$

نلاحظ أنّ الجواب الذي حصلنا عليه يتطابق مع نظرية بور، إلاّ أنّه يجب التنبّه إلى الفروق الجوهريّة بين النظريّتين، ففي حين يحدّد بور مسار الإلكترون فلا نجد الإلكترون إلاّ على ذلك المسار الدائري بنصف قطر مقداره a0، تقرّر ميكانيكا الكمّ أنّ الإلكترون موجود في كلّ مكانٍ حول النواة ولكن باحتمالات مختلفة بل ويمتدّ هذا الإلكترون من الناحية النظريّة إلى المالانهاية!!

ولكن، إذا كان الإلكترون يمتدّ إلى المالانهاية، فماذا نعني بمصطلح الفلك (orbital)؟ كيف نستطيع أنْ نُعَرّفَ "الفلك" الذي يتواجد فيه ذلك الإلكترون؟ إذا كان الفلك هو المكان كلّه الذي يتواجد في الإلكترون

فإنّ حجم الفلك سيكون بالضرورة مالانهاية!! ولا شكّ إذاً أنّ جميع الأفلاك سيكون لها نفس الحجم وستكون مشتركةً مع بعضها في نفس الحيّز الذي يمثّله الفضاء اللامتناهي!!

للخروج من هذا المأزق ومن أجل "المحافظة" على التمايز بين الأفلاك اصطلح العلماء على أنْ يُعرّف الفلك بأنّه المكان الذي يكون احتمال تواجد الإلكترون فيه هو 90%، أو بعبارة أُخرى، هو المكان الذي يُقضّي فيه الإلكترون 90% من وقته. هذا يعني أنّ هنالك إحتمالاً مقداره 10% أنْ نجدَ الإلكترون خارج حدود الفلك الخاصّ به!

تدريب (2): احسب نصف قطر الفلك 1s في ذرّة الهيدروجين.

الدالّة الموجيّة التي تمثّل الفلك 1s هي:

$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\frac{Zr}{a_0}}$$

(انظر ص81).

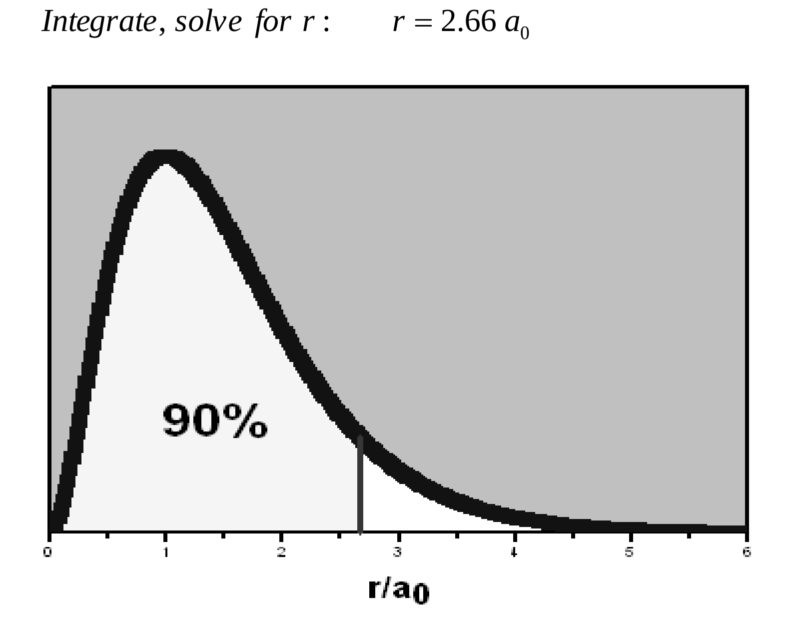
$$\psi_{1s} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{a_0^{3/2}} e^{-\frac{r}{a_0}}$$

$$P = \int_0^r \psi_{1s}^2 \, d\tau = 0.90 \qquad P = \int_0^r \psi_{1s}^2 \left(4\pi r^2 \, dr\right) = 0.90$$

$$P = \int_0^r \frac{1}{\pi a_0^3} e^{-\frac{2r}{a_0}} \left(4\pi r^2 \, dr\right) = 0.90$$

$$P = \frac{4}{a_0^3} \int_0^r r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}} \, dr = 0.90$$

$$Integrate,\ solve\ for\ r: \qquad r = 2.66\, a_0$$



الدالة الكليّة :

حيث أنّ الدالة الكلية • هي حاصل ضرب الدالاّت الفرعية الثلاث • و • و R ، فإنّ أعداد الكمّ الثلاث n و l و m هي التي تحدّد قيمة الدالّة الكلية:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}\ \Theta_{lm}\ \Phi_m$$

وسنحاول الآن تعلُّم كيف نستنبط من الجداول السابقة الدالاّت الكلية لبعض حالات الإلكترون في ذرّة الهيدروجين.

تدريب (3): جِدِ الدالة الكلية لإلكترون في ذرّة الهيدروجين له الأعداد الكمّية التالية: .n=3, l=2, m=1

$$\psi_{321} = R_{32}\ \Theta_{21}\ \Phi_1$$

$$R_{32} = \frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\rho^2\ e^{-\rho/6} = \frac{4}{9\sqrt{30}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2}\left(\frac{2Zr}{a_0}\right)^2\ e^{-Zr/3a_0} = \frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}$$

$$\Theta_{21} = \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta \qquad\qquad \Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$$

$$\psi_{321} = \frac{16}{9\sqrt{30}}\frac{r^2}{a_0^{7/2}}e^{-r/3a_0}\ \frac{\sqrt{15}}{2}\sin\theta\cdot\cos\theta\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{i\phi}$$

للتخلّص من العدد التخيّلي i والموجود في الدالّة •، نلجأ في العادة إلى عمل تراكيب خطّيّة مناسبة. ولهذا الغرض نلجأ إلى معادلة القيمة المميزة الخاصة بالدالة • (المعادلة 5.4) حيث نلاحظ أنّ القيمة المميزة هي m2–،

وعلى هذا فإنّ الدالات التي تختلف عن بعضها في إشارة m فقط لها نفس القيمة المميزة، إذ بعملية التربيع تختفي إشارة السالب. نضرب مثالاً على ذلك بالدالّتين •• و •••:

$$m = 1 \qquad\qquad m = -1$$

$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{i\phi} \qquad\qquad \Phi_{-1} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-i\phi}$$

$$m^2 = 1 \qquad\qquad m^2 = 1$$

وحيث أنّ الدالّتين •• و ••• لهما نفس القيمة المميزة، فإنّ أيّة تركيبة خطّية من الدالتين سيكون لها نفس القيمة المميزة .

$$\Phi_x = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_1 + \Phi_{-1}\right) = \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left(e^{i\phi} + e^{-i\phi}\right)$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{\pi}}\left[\left(\cos\phi + i\sin\phi + \cos(-\phi)\right) + i\sin(-\phi)\right] = \frac{\cos\phi}{\sqrt{\pi}}$$

$$\Phi_y = \frac{1}{\sqrt{2}}\left(\Phi_1 - \Phi_{-1}\right) = \frac{i\sin\phi}{\sqrt{\pi}} \qquad \Rightarrow \qquad \frac{\sin\phi}{\sqrt{\pi}}$$

إذاً نستطيع بدلاً من الدالّتين •• و ••• أن نستخدم الدالّتين x• و y• بسبب عدم احتوائهما على العدد التخيّلي i. إذا عوّضنا مثلاً في المثال السابق x• بدلاً من 1•، فإنّنا نحصل على:

$$\psi_{32(1+-1)} = \frac{16}{9\sqrt{30}} \frac{r^2}{a_0^{7/2}} e^{-r/3a_0} \ \frac{\sqrt{15}}{2} \sin\theta \cdot \cos\theta \ \frac{\cos\phi}{\sqrt{\pi}}$$

(5.8).....

نلاحظ أنّنا بدلاً من m=1 أسفل رمز الدالة الكلّية كتبنا (1-+1) للدلالة على أنّنا استخدمنا تركيبة خطّية هي جمع الدالّتين •• و •••. من العلاقة بين نظام الإحداثيّات الديكارتي ونظام الإحداثيّات الكروي نجد أنّ:

$$x \propto \quad \sin\theta \cdot \cos\phi$$
$$z \propto \quad \cos\theta$$

وبربط هذه العلاقات مع الدالّة الكلّية (المعادلة 5.8) نستنبط أنّ الدالة الكلّية ممتدة في الفضاء باتجاه المحور x والمحور z. وبعبارة أكثر دقة فإنّ الدالة الكلية المذكورة تتعلّق بالفلك 3dxz.أمّا إذا قمنا بتعويض y• بدلاً من 1• فإنّنا نحصل على الفلك 3dyz (جرّب ذلك بنفسك).

تدريب (4): جِد الدالة الكلية لإلكترون في ذرّة الهيدروجين في الأفلاك 2px و 2py و 2pz.

نعرف من دراستنا للكيمياء أنّ الشكل العام للفلك الذي يتواجد فيه الإلكترون لا يعتمد على قيمة n، فالفلك 2px يشبه إلى حدّ كبير الفلك 3px، و1s يشبه 2s، وهلمّ جرّاً، وهذا الأمر مفهوم تماماً حيث أنّ عدد الكمّ n موجود فقط في معادلة الدالة القطريّة R وهذه تعطينا معلومات عن احتمال تواجد الإلكترون على الخط المنطلق من النواة إلى المالانهاية دون تخصيص اتجاه محدّد. أمّا تخصيص تواجد إلكترون في اتجاه محدّد في الفضاء فهو يعتمد على الزاويتين • و •. لنتأمّل مثلاً في الفلك 1s، حيث n=1 و l=0 و m=0. إنّ الدالة الكلّية لهذا الفلك هي:

$$\psi_{100} = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\left(\frac{Z}{a_0}\right)^{3/2} e^{-\rho/2}$$

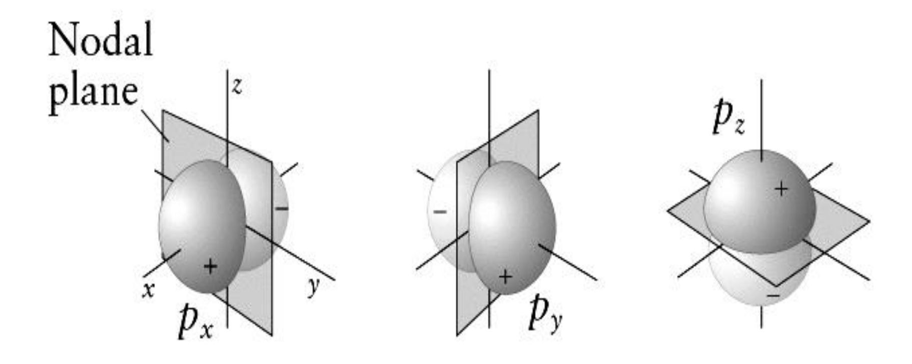
نُلاحظ أنّ الدالّة الكلية لا تعتمد على الزاويتين • و •، ممّا يعني أنّه لا يوجد اتجاه في الفضاء يُفضّلُ فيه تواجد الإلكترون عن اتّجاه آخر، ولهذا كان الفلك s كرويّاً فالكرة متماثلة في جميع الاتّجاهات (fully symmetric). أمّا بالنسبة للفلك pz فسنجد أنّ الدالة الفرعية •• تؤدّي إلى أن يكون الفلك ممتداً في اتّجاه المحور z (تدريب 4)، أي أن تواجد الإلكترون محتمل أكثر في هذا الاتّجاه من غيره من الاتّجاهات الأخرى. وفي حقيقة الأمر فإنّ الدالة الفرعية•••-كما ندرك من الجدول ص81- هي التي تحدّد شكل الفلك، أمّا الدالّة الفرعيّة • فهي التي تحدّد اتّجاهه في الفضاء. وقد ارتأى علماء الكمّ أن يجمعوا حاصل ضرب الدالّتين • و • تحت رمز Ylm،

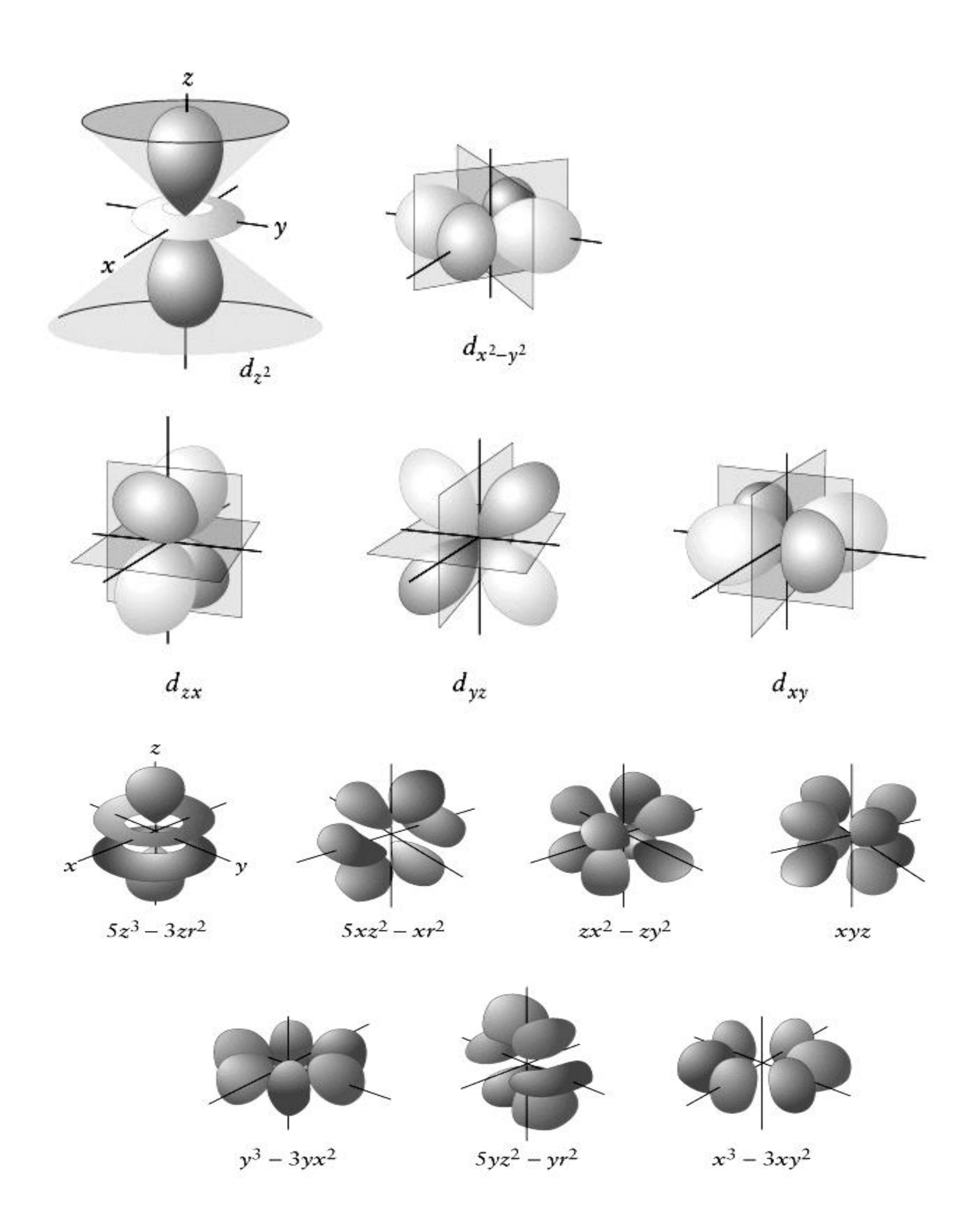
ويطلق على Y اسم الدالّة الزاويّة (angular function) كما تسمّى ايضاً بالمتوافقات الكرويّة (spherical harmonics) وهي نفس الحلول التي نحصل عليها عند حلّ معادلة شرودنجر لجسم يقوم بحركة دورانيّة حول نفسه:

$$\psi_{nlm} = R_{nl}\ \Theta_{lm}\ \Phi_{m}$$

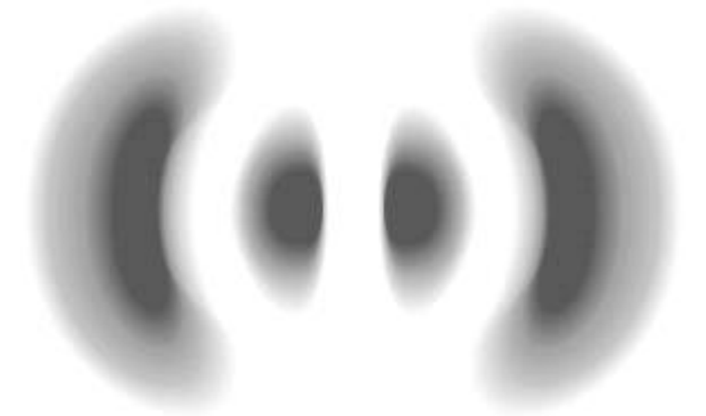
$$\psi_{nlm} = R_{nl}\ Y_{lm}$$

ماذا يحدث عندما نضرب الدالّة الزاويّة بالدالّة القطرية؟ حيث أنّ الدالّة القطرية يزداد امتدادها في الفضاء بزيادة قيمة n فإنّ الفلك الذي تمثّله الدالة الزاويّة يزداد حجماً عند ضرب الدالة الزاويّة بالدالّة القطرية، كما أنّه تزداد فيه العقد بزيادة n (انظر الرسم ص82). وعموماً نستطيع حساب عدد العُقَد في أيّ فلك بواسطة الصيغة: عدد العقد=(n-l-1).




z
y
x
d_{z^2}
$d_{x^2-y^2}$
d_{zx}
d_{yz}
d_{xy}
z
x
y
$5z^3 - 3zr^2$
$5xz^2 - xr^2$
$zx^2 - zy^2$
xyz
$y^3 - 3yx^2$
$5yz^2 - yr^2$
$x^3 - 3xy^2$

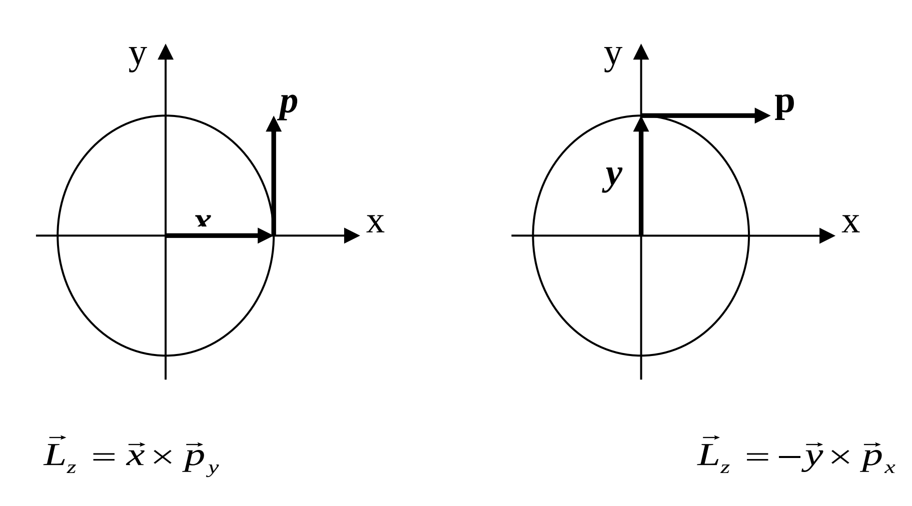
مقطع عرضي لتوزيع احتمالية إلكترون في الفلك 3p



العزم الزاويّ (angular momentum):

كنّا قد تعرّفنا في الفصل الأوّل على مفهوم العزم الزاويّ وقلنا إنّه قيمة متّجهة تنتج من عمليّة الضرب المتّجهي لنصف قطر دوران الجسم وعزمه الخطّي ($\vec{L} = \vec{r} \times \vec{p}$). وحيث أنّ العزم الزاوي قيمة متجهة فإنّ له بالضرورة ثلاث مركّبات إحداها في البعد x ($\vec{L}_x$) والثانية في البعد y ($\vec{L}_y$) والأخيرة في البعد z ($\vec{L}_z$). وسنحاول فيما يلي تحديد قيمة كلٍّ من هذه المركّبات واستنباط مؤثّراتها.

لنتأمّل في دوران جسم موجود في المستوى x-y حول المحور z. هنالك إمكانيّتان للدوران: الأولى مع عقارب الساعة (يمين الرسم) والثانية عكس عقارب الساعة (يسار الرسم).

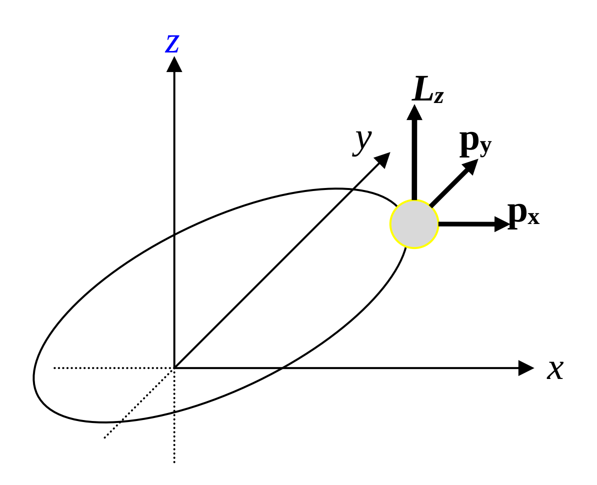


$\vec{L}_z = -\vec{y} \times \vec{p}_x$ $\qquad$ $\vec{L}_z = \vec{x} \times \vec{p}_y$

في كلتا الحالتين، فإنّ العزم الزاوي سيكون متّجهاً في البعد z، ويمكننا بذلك أنْ نسمّيَه $\vec{L}_z$. لاحظ أنّنا أدخلنا إشارة السالب في حالة الدوران مع عقارب الساعة لأنّ المتجه الناتج -وحسب قاعدة اليد اليمنى- سيكون تحت المستوى x-y في الجزء السالب من المحور z.

إذا أخذنا الآن بعين الاعتبار أيّة حركة دورانيّة في الفضاء ثلاثي الأبعاد حول نقطة الأصل، فإنّ مركبة العزم الزاويّ في البعد z تعتمد فقط على ذلك الجزء من الحركة الدورانيّة الموجود في المستوى x-y، والسبب في ذلك بسيط جدّاً فالضرب المتّجهي لـ z مع أي متّجه ($\vec{z} \times \vec{A}$) لا يمكن أن ينتج متّجهاً في البعد z.

وعلى هذا، فإنّ ذلك الجزء من الحركة الدورانيّة الموجود في البعد z لا يساهم في تحديد قيمة $\vec{L}_z$.



نستطيع الآن حساب المركبة z للعزم الزاوي $\vec{L}_z$، ومن ثمّ تحديد المؤثّر الخاص بها:

$$L_z = x \cdot p_y - y \cdot p_x$$

$$\hat{L}_z = x \cdot \hat{p}_y - y \cdot \hat{p}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(x \cdot \frac{\partial}{\partial y} - y \cdot \frac{\partial}{\partial x} \right)$$

$$x = r\sin\theta\cos\phi \qquad r = \sqrt{x^2+y^2+z^2}$$

$$y = r\sin\theta\sin\phi \qquad \theta = \cos^{-1}\left(\frac{z}{\sqrt{x^2+y^2+z^2}}\right)$$

$$z = r\cos\theta \qquad \phi = \tan^{-1}\left(y/x\right)$$

$$\frac{\partial}{\partial x} = \left(\frac{\partial r}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial x}\right)_{y,z}\frac{\partial}{\partial \phi} = \sin\theta\cos\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\cos\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} - \frac{\sin\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial y} = \left(\frac{\partial r}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial y}\right)_{x,z}\frac{\partial}{\partial \phi} = \sin\theta\sin\phi\frac{\partial}{\partial r} + \frac{\cos\theta\sin\phi}{r}\frac{\partial}{\partial \theta} + \frac{\cos\phi}{r\sin\theta}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_{y,x}\frac{\partial}{\partial r} + \left(\frac{\partial \theta}{\partial z}\right)_{y,x}\frac{\partial}{\partial \theta} + \left(\frac{\partial \phi}{\partial z}\right)_{y,x}\frac{\partial}{\partial \phi} = \cos\theta\frac{\partial}{\partial r} - \frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial \theta}$$

وبالتعويض نحصل على:

$$\hat{L}_z = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial \phi}$$

وبنفس الطريقة:

$$L_x = y\cdot p_z - z\cdot p_y$$
$$\hat{L}_x = y\cdot \hat{p}_z - z\cdot \hat{p}_y$$
$$\hat{L}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(y\cdot\frac{\partial}{\partial z} - z\cdot\frac{\partial}{\partial y}\right)$$

$$L_y = z\cdot p_x - x\cdot p_z$$
$$\hat{L}_y = z\cdot \hat{p}_x - x\cdot \hat{p}_z$$
$$\hat{L}_y = \frac{h}{2\pi i}\left(z\cdot\frac{\partial}{\partial x} - x\cdot\frac{\partial}{\partial z}\right)$$

$$\hat{L}_x = \frac{h}{2\pi i}\left(-\sin\phi\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta\cdot\cos\phi\frac{\partial}{\partial \phi}\right)$$

$$\hat{L}_y = \frac{h}{2\pi i}\left(\cos\phi\frac{\partial}{\partial \theta} - \cot\theta\cdot\sin\phi\frac{\partial}{\partial \phi}\right)$$

وحيث أنّ:

$$\left|\vec{L}\right|^2 = \left|\vec{L}_x\right|^2 + \left|\vec{L}_y\right|^2 + \left|\vec{L}_z\right|^2$$

$$\hat{L}^2 = \hat{L}_x^2 + \hat{L}_y^2 + \hat{L}_z^2$$

$$\hat{L}^2 = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right) + \frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]$$

وهكذا حصلنا على مؤثّرات المركّبات الثلاث للعزم الزاوي ($\vec{L}_z$ ، $\vec{L}_y$ ، $\vec{L}_x$) وكذلك المؤثّر الخاص بمربّع العزم الزاوي (L2).

نستطيع الآن أن نحسب مركّبة العزم الزاوي في الاتجاه z ($\vec{L}_z$) للإلكترون في ذرّة الهيدروجين:

.........(5.9)

$$\hat{L}_z\psi = L_z\psi \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}\psi = L_z\psi \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}R\Theta\Phi = L_zR\Theta\Phi$$

$$R\Theta\frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} = R\Theta L_z\Phi \qquad \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial}{\partial\phi}\Phi(\phi) = L_z\Phi$$

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi}$$

$$\hat{L}_z\Phi = \frac{h}{2\pi i}\frac{\partial\Phi(\phi)}{\partial\phi} = \frac{imh}{2\pi i}\cdot\frac{1}{\sqrt{2\pi}}e^{im\phi} = \frac{mh}{2\pi}\Phi$$

$$L_z = m_l \frac{h}{2\pi} \quad (5.10)$$

تبيّن المعادلة الأخيرة (5.10) أنّ عدد الكمّ m هو الذي يحدّد مقدار مركّبة العزم الزاوي في الاتجاه z ($\vec{L}_z$) للإلكترون في ذرّة الهيدروجين ($\vec{L}_z$ مكمّاة)، وهو كما سنرى يحدّد اتّجاه العزم الزاوي L في الفضاء. يُلاحظ أنّنا أدخلنا الرمز l قرب m لتمييزها عن m أخرى سيأتي الحديث عنها لاحقاً.

نحسب الآن العزم الزاوي L للإلكترون في ذرّة الهيدروجين:

$$\hat{L}^2 \psi = L^2 \psi$$

$$\hat{L}^2 \psi = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]\psi$$

$$\hat{L}^2 \psi = -\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right]R\Theta\Phi$$

$$\hat{L}^2 \psi = -\frac{h^2 R(r)}{4\pi^2}\left[\frac{\Phi(\phi)}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{\Theta(\theta)}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}\right] = L^2\psi = L^2 R\Theta\Phi$$

(5.11)...

وبقسمة طرفي المعادلة الأخيرة على R••:

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\cdot\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}\right]=L^2$$

$$-\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{-m^2}{\sin^2\theta}\right]=L^2$$

$$\frac{h^2}{4\pi^2}\left[\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\Theta(\theta)\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)\right]=L^2$$

إذا تأمّلنا قليلاً في ما هو موجود بين القوسين المربّعين أدركنا أنّه نفس الطرف الأيسر في معادلة ثيتا (5.6). بالاستفادة من معادلة ثيتا نحصل على

$$\frac{h^2}{4\pi^2}[l(l+1)]=L^2$$

$$L=\sqrt{l(l+1)}\cdot\frac{h}{2\pi} \quad (5.12).....$$

تبيّن المعادلة الأخيرة أنّ العزم الزاويّ هو قيمة فيزيائية مكمّاة يحدّدها عدد الكمّ •. وتختلف المعادلة الأخيرة عن مسلّمة بور المتعلّقة بالعزم الزاويّ من وَجهين: الأول أنّ عدد الكمّ l يسمح له بأن يأخذ القيمة 0، ويكون عندها العزم الزاوي L أيضاً صفراً في حين أنّ أقل قيمة للعزم الزاوي حسب بور هي عندما تكون n=1 ولا يمكن بذلك أن يكون العزم الزاوي حسب بور مساوياً لصفر. أمّا الوجه الثاني للاختلاف هو أنّ ثابت التناسب بين L و h/2• هو $a=\sqrt{a^2}$ في نظرية بور و $\sqrt{a^2+a}$

في نظرية الكم. تجدر الملاحظة أنّ ما نحصل عليه في المعادلة الأخيرة هو القيمة المطلقة للعزم الزاويّ (طول المتجه)، وهي بذلك لا تعطينا أيّة معلومة فيما يخص اتّجاه العزم الزاوي في الفضاء. إلاّ أنّنا نستطيع معرفة الاتّجاه من قيمة المركّبة في البعد z كما سنوضّح بعد قليل، ولكن قبل ذلك لا بدّ لنا من مراجعة بعض ما يتعلّق بالمؤثّرات.

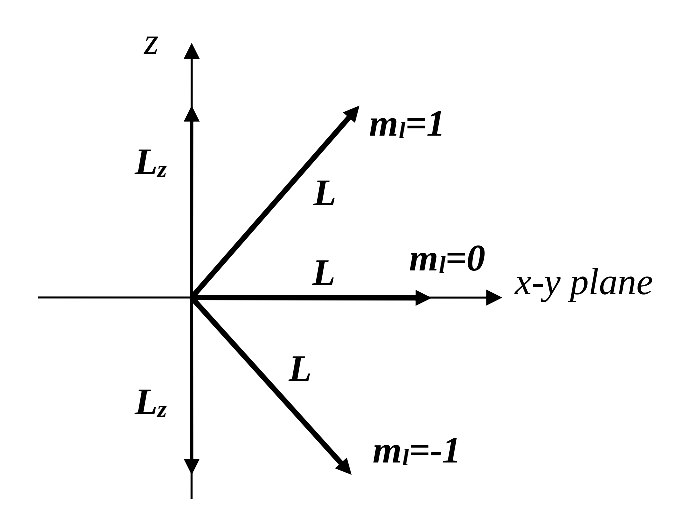
تشير حساباتنا السابقة أنّ الدالّة الموجية • هي دالّة مميّزة للمؤثّر $\hat{L}_z$ (المعادلة 5.9) كما أنّها دالّة مميزة للمؤثّر $\hat{L}^2$ (المعادلة 5.11)، ففي كلا الحالين كانت الدالّة الموجية حلاّ لمعادلة القيمة المميزة لكلا المؤثرين. هذا يعني أنّ المؤثّرين $\hat{L}_z$ و $\hat{L}^2$ تبادليّان وبذلك يمكننا تحديد العزم الزاوي (L2) ومركّبة العزم الزاوي في البعد z (Lz) في نفس الوقت بدقّة. ولكن هل نستطيع في نفس الوقت تحديد المركّبة (Lx) بدقة؟ إذا كان الجواب بالإيجاب فيجب أن تكون الدالّة الموجية كذلك حلاّ لمعادلة القيمة المميزة للمؤثّر الخاص بهذا المؤثّر.

$$\hat{L}_x \psi \neq ? = const \cdot \psi$$

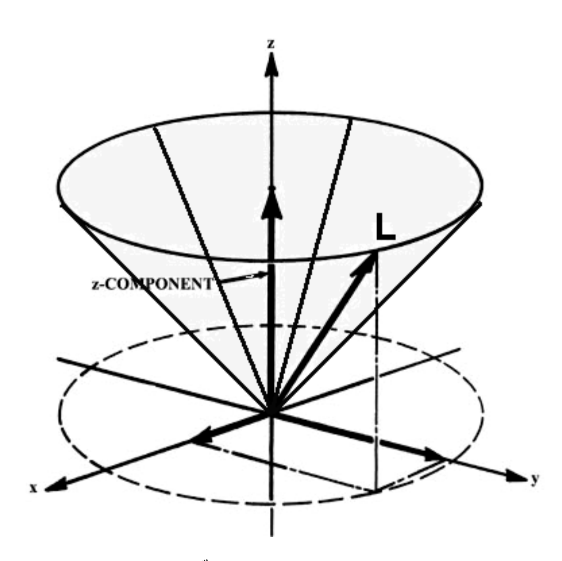
عند تشغيل المؤثّر $\hat{L}_x$ على الدالّة الكليّة فإنّنا لا نحصل على ثابت مضروب بالدالّة الكلية نفسها (جرّب ذلك بنفسك)، وعلى هذا فإنّ الدالة الكلية • ليست قيمة مميزة لمؤثّر المركبة Lx، وعليه لا يمكننا تحديد Lx و Lz في نفس الوقت بدقة، أو تحديد Lx و L2 في نفس الوقت بدقّة. نفس الشيء ينطبق على المركّبة Ly.

نستنبط ممّا سبق أنّه إذا قمنا بتحديد L2 و Lz فإنّ قيم Lx و Ly تكون غير محدّدة (indeterminate)، وهذا أمر بالغ الأهمّية في النقاش التالي الخاص باتجاه العزم الزاوي L في الفضاء.

نحسب الآن العزم الزاوي واتجاهه في الفضاء للأفلاك المختلفة ونبدأ بالفلك s، فحيث أنّ l=0 وبالتالي ml=0 فإنّ L2=0 و Lz=0. أمّا بالنسبة للفلك p فإنّ l=1، وعليه يكون العزم الزاوي للإلكترون الموجود في الفلك p هو $\sqrt{1(1+1)}\,h/2\pi = \sqrt{2}\,h/2\pi$. ولكن هناك ثلاث قيم ml للإلكترون في الفلك p (ml=-1, 0,1) ممّا يعني وجود ثلاث قيم مختلفة لمركّبة العزم الزاوي في الاتجاه z حسب ما تقتضيه المعادلة (5.10). ويلخّص الرسم التالي هذه النتائج:



نلاحظ أنّ متّجهات العزم الزاويّ في الرسم أعلاه لها كلّها نفس الطول، غير أنّ هناك ثلاثَ إمكانات مختلفة لها من حيث الزاوية التي تصنعها هذه المتّجهات مع المستوى x-y. يجب أن نتنبّه عند هذه النقطة أنّ المركبتيّن Ly وLx يكونان غير محدّدتين إطلاقاً ويمكن بذلك أن يأخذا أيّة قيمة، وبهذا يكون مسموحاً لكل واحد من متّجهات العزم الثلاث أن يدور حول المحور z كما يشاء فذلك لا يغيّر من طول المتّجه ولا من قيمة المركّبة Lz.



تدريب (5): حدّد قيم العزم الزاويّ واتّجاهاته الممكنة في الفضاء لإلكترون في الفلك d (مع الرسم).

تدريب (6): لخّص معاني أعداد الكمّ n و l و ml. لماذا يسمّى n بعدد الكمّ الرئيس (principal quantum number) وl بعدد كم العزم الزاويّ (angular moment quantum number)؟

العزم المغناطيسي (magnetic moment):

عندما تتحرّك الشحنات فإنّها تنتج مجالاً مغناطيسيّاً؛ يدلّ على ذلك أنّه عندما يسري تيّار كهربائي في سلك ما يتكوّن حقل مغناطيسي حول السلك يمكن رصده بنثر برادة حديد مثلاً حولَ السلك،

وهل التيّار الكهربائي سوى سيلٍ جارٍ من الإلكترونات؟! يُعرّف العزم المغناطيسي • بأنّه حاصل ضرب التيار الكهربائي والمساحة المحصورة بالسلك الذي يسري فيه التيّار الكهربائي:

$$\mu = I \cdot A$$

يُتوقّع ممّا سبق أنْ ينتج الإلكترون في دورانه حول النواة مجالاً مغناطيسيّاً وأن يكون له عزم مغناطيسي يمكن تقديره باستخدام المعادلة الأخيرة التي تمّ بواسطتها تعريف العزم المغناطيسي، ولكن يجب أوّلاً أن نحدّد مقدار التيّار الكهربائي الذي تُمثّله حركة الإلكترون حول النواة.



إذا كانت سرعة الإلكترون هي v، فإنّ المسافة التي يقطعها الإلكترون على شكل لفّات ستكون x=v.t. وإذا كانت المسافة التي تمثّلها اللفّة الواحدة هي 2•r، فإنّ عدد اللفّات التي يقطعها الإلكترون سيكون v t/2•r، ويكون بذلك عدد اللفّات في الثانية الواحدة هو v/2•r. في كلّ لفّة تسري حول النواة شحنة مقدارها شحنة الإلكترون (e-) ممّا يعني أن مقدار الشحنة التي تسري حول النواة في الثانية الواحدة هي ev/2•r–.

ولكن إذا كان التيّار الكهربائي يُعرّف بأنّه الشحنة التي تسري في وحدة الزمن (I=Q/t)، فإنّ التيّار الكهربائي I هو $-ev/2\pi r$. وعلى هذا فإنّ العزم المغناطيسي لهذا الإلكترون هو :

$$\mu = I \cdot A = -\frac{ev}{2\pi r} \cdot \pi r^2 = -\frac{evr}{2}$$

نعطي هذا العزم المغناطيسي الرمز l• للدلالة على أنّه يتعلّق بحركة الإلكترون حول النواة أو ما يسمّى بالحركة المداريّة (orbital motion) لنميّزه عن العزم المغناطيسي الناتج من حركة الإلكترون حول نفسه كما سيأتي.

نعرّف الآن ما يسمّى بالنسبة المغنط-حركيّة (magnetogyric ratio) وهي نسبة العزم المغناطيسي المداريّ إلى العزم الزاويّ، وهي كما هو واضح نسبة ثابتة لا تعتمد إلاّ على كتلة الإلكترون وشحنته:

$$\gamma = \frac{\mu_l}{L} = -\frac{evr}{2} \div m_e vr = -\frac{e}{2m_e} \quad (5.13)$$

وتشير المعادلة الأخيرة إلى أنّ العزم المغناطيسي يتناسب تناسباً طرديّاً مع العزم الزاويّ إلاّ أنّه معاكس له في الاتّجاه كما يتّضح من إشارة السالب في المعادلة. يمكننا الآن بواسطة النسبة المغنط-حركيّة والمعادلة (5.10) استنباط معادلة تربط بين المركّبة في الاتّجاهz للعزم المغناطيسي وعدد الكمّ ml:

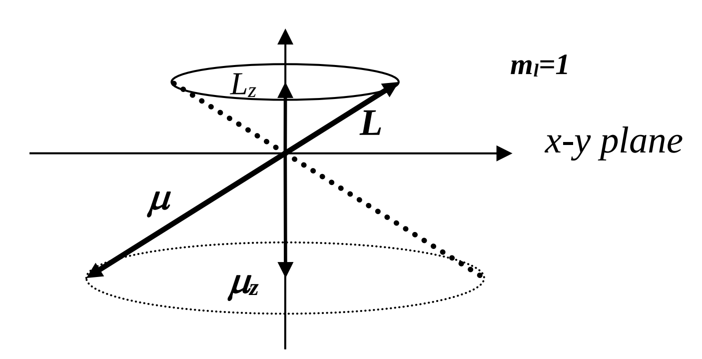
$$\mu_{L,z} = \gamma \cdot L_z = -\frac{e}{2m_e}\left(m_l \frac{h}{2\pi}\right) = -m_l \cdot \frac{eh}{4\pi m_e}$$

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274\times10^{-24} Am^2$$

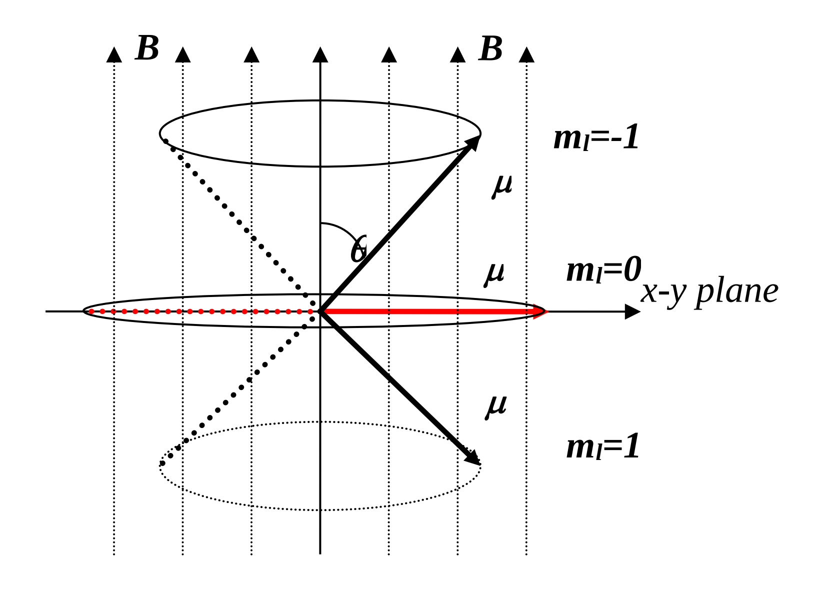
$$\mu_{L,z} = -m_l \cdot \mu_B$$

في حقيقة الأمر يمكننا الاستغناء عن إشارة السالب في المعادلة الأخيرة لأنّ ml تأخذ أصلاً نفس القيم بالسالب والموجب ولكنّنا آثرنا الإبقاء عليها للتأكيد على أنّ العزم المغناطيسي يعاكس في اتّجاهه العزم الزاويّ، أمّا الثابت B• فيسمّى بمغناطون بور (Bohr's magneton). وتبيّن المعادلة الأخيرة أنّ العزم المغناطيسي المداري هو قيمة مكمّاة وله اتّجاهات محدّدة في الفضاء.

نستطيع بواسطة المعادلة(5.13)أن نستنبط المؤثّرات الخاصة بمربّع العزم المغناطيسي ومركّباته في الاتّجاهات x وy وz ($\hat{M}_x, \hat{M}_y, \hat{M}_z, \hat{M}^2$)، كما نستطيع أن نبرهن أن المؤثّرين $\hat{M}_z, \hat{M}^2$ تبادليّان ممّا يعني أنّه يمكننا تحديد مربّع العزم المغناطيسي μ_l^2 و المركّبة في الاتّجاه z، $\mu_{l,z}$، في نفس الوقت بدقّة، أمّا المركّبتان في الاتّجاه x و y($\hat{M}_x, \hat{M}_y$) فسيكونان غير محدّدتين. ويلخّص الرسم التالي هذه الحقائق.



ماذا يحدث إذا قمنا بوضع مجال مغناطيسي خارجي وجعلناه يؤثّر على إلكترون ذرّة الهيدروجين؟ لنكونَ أكثر تحديداً نأخذ بعين الاعتبار إلكتروناً في الفلك p:



نرى في الرسم أعلاه أنّ هناك ثلاث إمكانات أساسيّة للعزم المغناطيسي المداري لإلكترون الفلك p في الفضاء. بوجودحقل مغناطيسي خارجي قوّته B (قوّة الحقل المغناطيسي قيمة متّجهة ولتكن في الاتّجاه z) يتأثر كلّ واحد من هذه العزوم المغناطيسية بطريقة مختلفة، ذلك أنّ طاقة التأثير (Emagnetic) بين قوّة الحقل المغناطيسي الخارجي($\vec{B}$) والعزم المغناطيسي تعتمد على الزاوية بين المتّجهين:

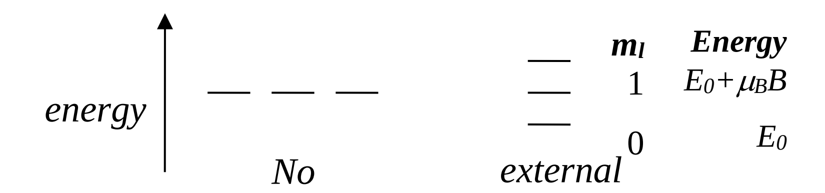
$$E_{mag} = -\vec{\mu} \bullet \vec{B}$$

$$E_{mag} = -\vec{\mu} \bullet \vec{B} = -\mu B \cos\theta = -\mu \cos\theta \, B = -\mu_z B = +m_l \, \mu_B B$$

يؤدّي التأثير المتبادل بين الحقل المغناطيسي الخارجي والعزم المغناطيسي إلى تغيير في طاقة إلكترون الفلك p، وترتفع (لا تعود موجودة) بذلك حالة التفسّخ (degeneracy) لأنّ الطاقة الجديدة هي طاقة الفلك p في غياب المجال المغناطيسي الخارجي (E0) مجموعاً لها طاقة التأثير المتبادل بين الحقل المغناطيسي الخارجي والعزم المغناطيسي المداريّ للإلكترون:

$$E = E_0 + E_{magnetic}$$

$$E = E_0 + m_l \, \mu_B B$$



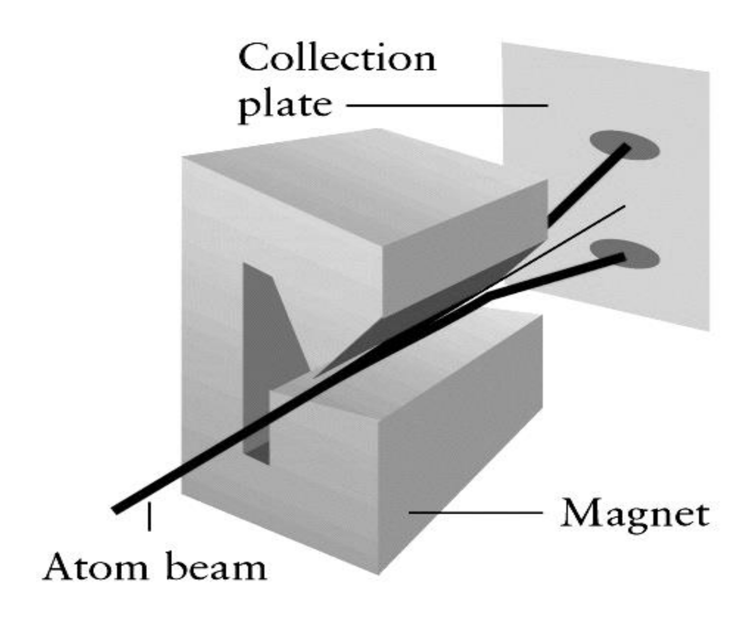
بنفس الآليّة، تُستخدم الحقول المغناطيسية الخارجية لرفع حالات التفسّخ في العديد من التقنيّات التحليليّة في الكيمياء مثل الرنين المغناطيسي النووي (nuclear magnetic resonance, NMR) و رنين حركة الإلكترون المغزلية (electron spin resonance, ESR)، وكذلك في تقنية التصوير بالرنين المغناطيسي (magnetic resonance imaging, MRI).

الحركة المغزليّة[1] (spin motion)

في العام 1921 قام العالمان شتيرن (Stern) وجيرلاخ (Gerlach) بإجراء تجربتهما الشهيرة والتي تتضمّن تمرير حزمة من ذرّات الفضة خلال مجال مغناطيسي، وقد لاحظ العالمان أنّ الحزمة عند خروجها من المجال المغناطيسي تكون قد انقسمت إلى حزمتين، واحدة نحو الأعلى والأخرى نحو الأسفل. في العام 1925، قدّم طالبا الدراسات العليا الهولنديّان جودسميت (Goudsmit)

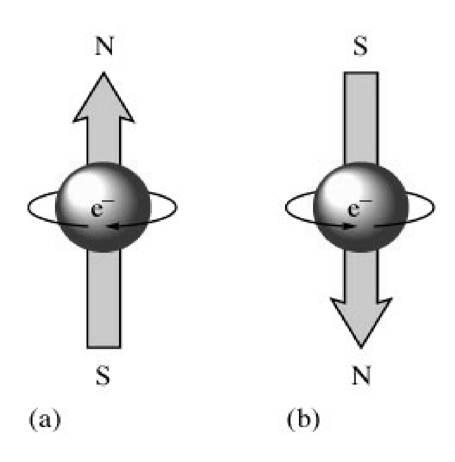
1 الحركة المغزليّة هي دوران الشيء حول نفسه وسمّيت بذلك لأنّها نفس حركة المِغزل الذي يستخدم لصنع خيوط القطن والصوف.

وأولنبك (Uhlenbeck) تفسيراً مقنعاً لهذا الانقسام يعتمد على فكرة أنّ الإلكترون يدور حول نفسه وأنّه يمتلك بذلك عزماً زاويّاً مغزليّاً (spin angular moment)، كما نجحت هذه الفكرة في تفسير أنّ ما يبدو كخط وحيد في الطيف الذريّ كان في حقيقة الأمر يتكوّن من عدّة خطوط قريبة جدّاً إلى بعضها (fine structure). إلاّ أنّه كان هناك بعض المشاكل الأساسيّة المرتبطة بهذه الفكرة.



في العام 1929 قام كلّ من باولي (Pauli) وديراك (Dirac) بتطوير ميكانيكا الأمواج نظريّاً وذلك بإدخال النظرية النسبيّة فيها، وقد أثبتت الصورة الجديدة لميكانيكا الأمواج أنّ العزم الزاويّ للحركة المغزلية للإلكترون مكمّى

ولا يأخذ إلاّ قيمتين فقط، ممّا يعني أنّ الإلكترون يدور حول نفسه في اتّجاهين فقط من بين كلّ الاتّجاهات المحتملة، وأنّ هذين الاتّجاهين متعاكسان.



إلاّ أنّه يجب التنبّه إلى أنّ هذه الصفة (أي العزم الزاويّ المغزلي) لا يمكن استنباط مؤثّرها وبالتالي استنباطها من قوانين الفيزياء التقليديّة، وقيمتها حسب قوانين ميكانيكا الكمّ لا تمتّ بصلة لا من قريب أو من بعيد بقوانين الفيزياء التقليدية، ولهذا يُطلقُ على هذه الصفة وصف أنّها صفة لا مثيل لها في عالم الفيزياء التقليدية.

كيف يمكننا إذاً حساب هذه الصفة وتحديد قيمها؟ يتمّ فرض مؤثّر للعزم الزاوي للحركة المغزلّية يتوافق مع النتائج الأخرى و"يُسلّم" بصحّته! ويمكن تلخيص النتائج على النحو التالي:

$$\left|\vec{S}\right| = \sqrt{s(s+1)} \cdot \frac{h}{2\pi} \qquad \vec{S}_z = m_s \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$$s = +\frac{1}{2} \qquad m_s = \pm\frac{1}{2}$$

حيث أنّ S هو العزم الزاوي المغزلي و s هو عدد كم العزم الزاوي المغزلي، أمّا Sz فهي مركبة العزم المغزلي في الاتّجاه z، وتسمّى ms بعدد الكم المغناطيسي المغزليّ. يلاحظ أنّه يُطلق على عدد كم العزم الزاويّ المغزليّ مصطلح spin وكذلك على ms.

وحيث أنّ الإلكترون هو شحنة، فإنّه يمتلك بالضرورة عند دورانه حول نفسه عزماً مغناطيسياً ونسمّيه العزم المغناطيسيّ المغزليّ (spin magnetic moment) ويُعطى الرمز s• ويكون معاكساً للعزم الزاويّ للحركة المغزليّة في الاتّجاه:

$$\mu_s \propto S$$

$$\text{for electrons} \quad \mu_s = g_e \gamma S$$

$$g_e = 2.0023193314 \quad (\textit{electronic} \quad g - \textit{factor})$$

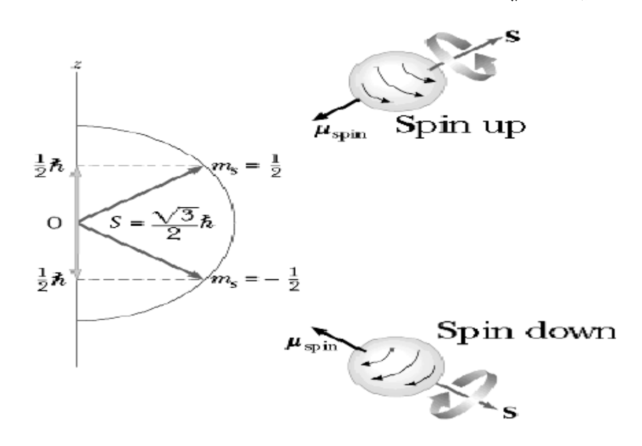
$$\mu_{s,z} = g_e \gamma S_z$$

$$\mu_{s,z} = 2 \times \left(\frac{-e}{2m_e}\right) \times \left(m_s \cdot \frac{h}{2\pi}\right)$$

$$\mu_{s,z} = \pm\frac{1}{2} \cdot \left(\frac{-eh}{2\pi m_e}\right) = \mp\frac{eh}{4\pi m_e} = \pm\mu_B$$

يمكننا الآن تفسير نتائج تجربة شتيرن وجيرلاخ، فالإلكترونات بدورانها حول نفسها تعتبر مغناطيسات صغيرة ويكون اتّجاه أقطاب هذه المغناطيسات متعاكساً عندما يكون عزمها المغناطيسي متعاكساً (الرسم ص98)، ولهذا يتجاذب بعض هذه الإلكترونات مع المجال المغناطيسي الخارجي ويتنافر البعض الآخر مكوّنين بذلك حزمتين من الذرّات. لاحظ أنّنا أخذنا فقط بعين الاعتبار الإلكترون الأخير في ذرّة الفضة الموجود في الفلك 5s، فبقيّة الإلكترونات ليست لها أهمّية في هذا الخصوص(لا مجال هنا لتفسير هذه الحقيقة)، كما نلاحظ أن وجود الإلكترون في الفلك s يجعل من عزمه المغناطيسي المداري (l•) صفراً ممّا يعني انعدام التأثير المتبادل بين العزم المغناطيسي المداريّ والحقل المغناطيسي الخارجي.

تدريب (7): ما هو تأثير الحقل المغناطيسي الخارجي على إلكترونات الفلك 1s في ذرّة الهيدروجين؟



أخيراً، بقي علينا أن نأخذ الحركة المغزليّة رياضيّاً بعين الاعتبار. نتذكّر أن الدالة الكليّة الخاصّة بإلكترون ذرّة الهيدروجين (ص 75، ص 84) لا تعتمد إلاّ على موقع ذلك الإلكترون في الفضاء (الإحداثيّات x,y,z أو r,•••) وأعداد الكمّ n,l,ml، وهي تهمل بالتالي حركته المغزليّة. نقوم بتطوير الدالّة الكليّة وذلك بضربها بدالّة تمثّل الحركة المغزليّة:

$$\psi_{total} = \psi_{space} \cdot \psi_{spin}$$
$$\psi_{space} = \psi(x, y, z) = \psi_{n\, l\, m_l}$$
$$\psi_{spin} = \alpha \quad or \quad \beta \qquad\qquad \alpha : spin\ up \quad \uparrow$$
$$\beta : spin\ down \quad \downarrow$$

حيث أنّ space• هي الدالّة التي تمثّل تواجد الإلكترون في الفضاء (space) حول النواة، أمّا الدالّة spin• فهي التي تصف الحركة المغزليّة (spin) للإلكترون. وبما أنّ الحركة المغزليّة لا تكون إلاّ في اتجاهين اثنين متعاكسين فقد جرت العادة على أن يسمّى أحد هذين الاتّجاهين "نحو الأعلى" (up) والثاني "نحو الأسفل" (down) ويرمز لهما بسهمين متعاكسين ويرمز لـspin•• التي تمثّل الاتّجاه الأوّل • والتي تمثّل الاتّجاه الثاني •.

الفصل الخامس عشر

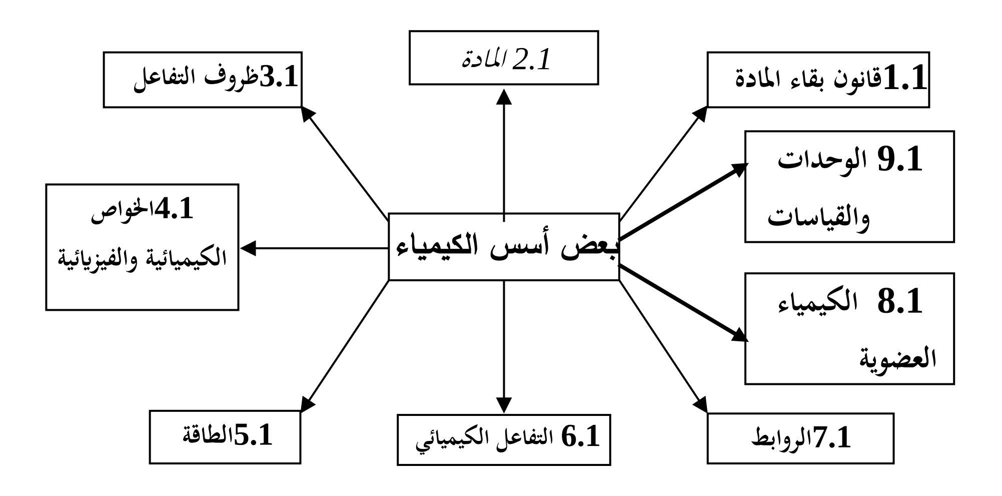
بعض المبادئ الأساسية للكيمياء الحيوية

يهدف على تدريب الدارس على المبادئ الأساسية التي تهم كل دارس لأي فرع من فروع العلوم والممثلة في الكيمياء – الفيزياء – الأحياء – الجيولوجيا (علوم الأرض) – علوم البحار – الفلك ......الخ. وتعتبر هذه المبادئ عبارة عن العديد من المعلومات التي تختص بعدة فروع من فروع العلوم التكاملية التي ذكرت فروعها أعلاه. فيفضل أن يكون الدارس على دراية جيدة لهذه المبادئ وهي بصورة مختصرة تتركز في التالي: الأرقام المعنوية – نسبة الخطأ (الاختلاف - التصحيح....الخ) - النظام الدولي لوحدات كل من التيار الكهربائي - درجة الحرارة - كمية المادة - شدة الإضاءة - – الكثافة – الضغط.....الخ . وبعض الوحدات مثل اللتر – سم3– كجم – أمبير – آرج – سعر حراري لكل مول –النانوميتر.

ومن منظومة محتوي مقرر أسس الكيمياء العامة يتضح أن ما سيتم تدريسه في هذا الباب ما هو إلا معلومات علمية تدخل ضمن جميع أبواب هذا الكتاب. وأمثلة عليها هي:

دراسة الضغط والحجم ووحداتهما مثلا سيتم التعرض إليها بتوسع في الباب الخامس الخاص بدراسة الغازات. والحسابات الكيميائية مثل حساب المول والكاشف المحدد للتفاعل (المتفاعل المحدد) سيدرس بالباب الثاني ، وتدخل بشكل جوهري الحسابات الكيميائية بالباب الخامس والسادس والسابع والخاص بالغازات والاتزان الكيميائي والأيوني للتفاعلات العكوس بالترتيب.

الوحدات تستخدم حسب طبيعة القانون الرياضي وهي تدخل ضمن الحسابات الرياضية في أغلب أبواب المقرر مثل حساب طول الرابطة الكيميائية والوحدة المناسبة للاستعمال والمول وثابت الاتزان وغيرها. والمنظومة التالية تعطي فكرة عن طبيعة مبادئ علم الكيمياء.

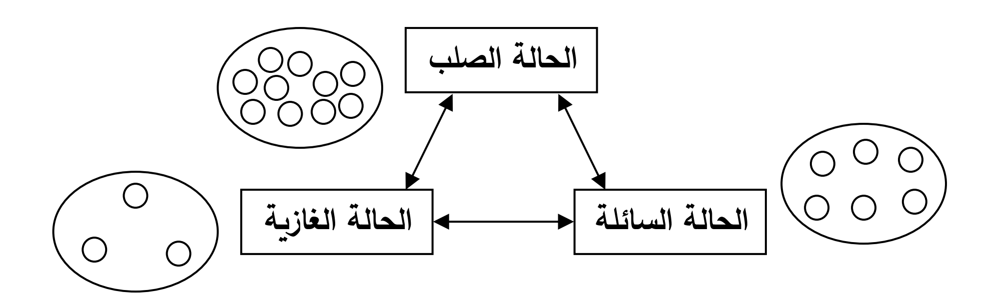


1.1 قانون بقاء المادة :

"المادة لا تفني إلا بقدرة القادر ولا تستحدث من العدم"

ما المقصود بالمصطلح العلمي "المادة" ؟؟؟

يقصد بكلمة المادة هو أن أي شي يوجد في الكون والأرض يطلق عليه باسم المادة ونحن نعلم أن المادة قد تكون في أحدي الصور التالية ويمكن تحويل بعض المواد مثل الماء من صورة إلى أخري حسب الظروف المحيطة بالماء.



وما المقصود بالمصطلح العلمي " ظروف التفاعل " ؟؟؟؟

يقصد بالجملة "ظروف التفاعل" هو البيئة التي يجرى التفاعل الكيميائي فيها ومثال توضيحي لذلك هو بعض التفاعلات تحتاج لطاقة لكي تحدث بمعني أن مادتين A و B إذا تم خلطهما مع بعض لا يحدث بينهما تفاعل عند درجة حرارة الغرفة أي تحت الظروف العادية

ولكن إذا قمنا بتسخين الخليط من هاتين المادتين نلاحظ حدوث تفاعل بينهما. كما أن بعض التفاعلات لا تحدث إلا تحت ضغط معين أو باستخدام حافز أو بالتبريد الشديد عندما يكون التفاعل عنيف ويطلق حرارة عالية فيفضل التبريد خلال خلط المادتين المتفاعلتين أو نسبة المتفاعلات لها دخل في معدل سرعة حدوث التفاعل وغير ذلك كثير.

وكيف يمكننا معرفة حدوث التفاعل من عدمه ؟

هنا لنا وقفه في المعمل . حيث عندما نشاهد تكون غاز نتيجة خلط مادتين A وB ولتكن A صلبة والثانية B سائلة. ماذا يؤكد تكون الغاز ؟ يؤكد :

أولاً : حدوث تصاعد فقاعات من غاز حمض الهيدروكلوريك HCl ، وهذا يدل على أن المادة المتكونة في صورة غاز أي أن الخواص الطبيعية للمتفاعلين A و B قد اختفت وظهرت خواص طبيعية لأحدي النواتج الممثل بالغاز المتكون.

ثانياً: حدوث كسر بين الروابط الكيميائية للمتفاعلات مصاحبة لتكوين روابط جديدة والتفاعل التالي يعتبر مثال تطبيقي على ما ذكر.

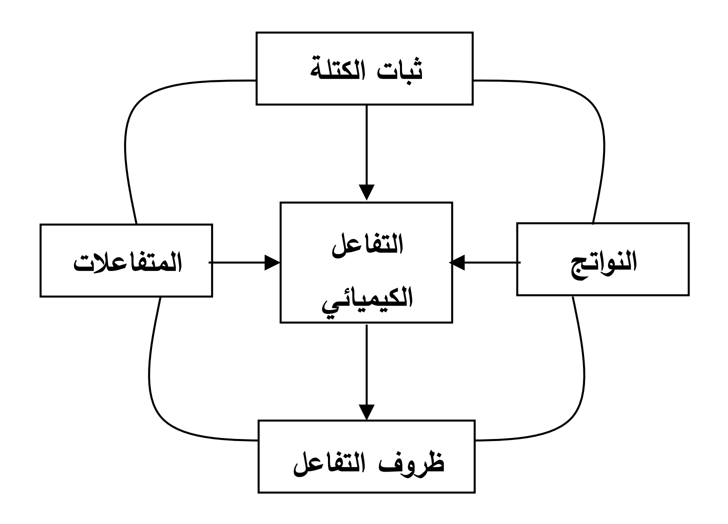
كلوريد الصوديوم + حمض الكبريتيك ← غاز الهيدروكلوريك + كبريتات الصوديوم

كما سوف تقوم بنفسك بإجراء هذا التفاعل الكيميائي في المعمل .... والهدف من ذلك هو أن تذكر لنا ما هو شعورك خلال إجراءك التجربة بنفسك وماذا تعلمت

وما هي المهارة اليدوية وكيفية استنباطك للحقائق العلمية المستندة على مشاهدتك للتجربة. بعد معرفة المصطلحات العلمية : المتفاعلات - النواتج - المادة - ظروف التفاعل - الخواص الطبيعية للمواد - الخواض الكيميائية للمواد - الاستنباط - المشاهدة - كسر الرابطة الكيميائية - التكافؤ - الأيون السالب - الأيون الموجب - رموز بعض العناصر والمجموعات وتكافؤها - حالات المادة الصلبة السائلة الغازية .....الخ.

الآن دعنا نتمعن ما المقصود بقانون حفظ المادة ؟ نحن نقول المادةلا تفني (إلا بقدرة الخالق) ولكن سخر الله عز وجل المادة للإنسان أن يحولها من صورة إلى صورة أخري حسب احتياجه للمادة وخواصها مثل صناعة البلاستيك وهي مادة تتكون من تفاعل بين مواد كيماوية تتفاعل مع بعضها البعض لإنتاج البلاستك ، وتختلف نوعية البلاستك استنادا لاختلاف نوعية المتفاعلات. فهل تعتقد أن كتلة النواتج سوف تختلف عن كتلة المتفاعلات أم لا ؟ سيترك الإجابة على هذا السؤال خلال مناقشة قانون المادة في المحاضر.

يمكن الاستنتاج من العبارة " المادة لا تفني" بمعني أن كتلتها ثابتة مهما تحول لمادة أخرى حتى يوم الدين. فنجد هنا علاقة منظومية بين الطاقة التي يحتاجها التفاعل للحدوث (ظروف التفاعل) والمتفاعلات والنواتج وثبات الكتلة كالتالي.



تدريب تطبيقي 2 :

هل تحول الماء من الصورة الصلبة إلى السائلة بالتسخين يعتبر تغير كيميائي أو فيزيائي ؟

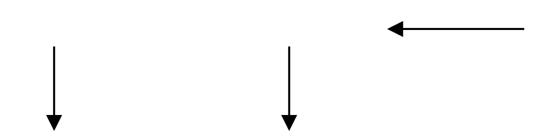
ولكن عند تحلل الماء كهربيا إلى مكوناته غاز الهيدروجين وغاز الأكسجين ... فهل يعتبر هذا التفاعل كيميائي أو خاصية طبيعية (أو فيزيائية) ؟

ستقوم بأجراء التحلل الكهربي للماء بالمعمل وذلك بتركيب الجهاز الموضح بالشكل 1 التالي. وهل تعتقد أن كتلة كل من الناتجين الهيدروجين والأكسجين تساوي كتلة الماء المتحلل كهربياً؟ الإجابة نعم وجدة عملياً وقبل ذلك مذكورة في الديانات السماوية من منطلق تسخير الله للإنسان المادة لكي يحولها من صورة إلى صورة أخرى ولا يستطيع إنسان أن يفني المادة إلا خالقها الله غز وجل يوم الدين.

2.1 الخليط والمركب والعنصر:

نعلم أن المخلوط مثل يتكون من عدة مواد مختلفة قد تكون مركبات وعناصر مثل ماء البحر. ولكن كيف يمكن إثبات أن المركب يتكون من عناصر ؟ يمكن الإجابة على هذا السؤال بالتجربة العملية التي ستقوم بنفسك بإجرائها بالمعمل وهي تحضير غاز ثاني أكسيد الكربون والكشف عنه نتيجة تكسير كربونات الكالسيوم بالتسخين كالتالي:

كربونات الكالسيوم (صلب)ثاني أكسيد الكربون (غاز) + أكسيد الكالسيوم (صلب)



أكسجين (غاز) + كربون (صلب)   أكسجين + كالسيوم (صلب)

يتكسر مركب كربونات الكالسيوم إلي مكوناته الأساسية وهي $CO2$ و CaO تدل على :

تحت ظروف تسخين كربونات الكالسيوم يتم تكسيره ليعطي نواتج تؤكد أن كربونات الكالسيوم مركب.

تكسير هذه النواتج بالتسخين الشديد إلى مكوناتها من العناصر تدل على أن هذه النواتج عبارة عن مركبات.

معرفة العناصر الأساسية الناتجة من عمليات التكسير تعطي حقيقة علمية بالرمز الكيميائي لكربونات الكالسيوم ونسبة اتحاد العناصر فيما بينهما في المركب.

العناصر الناتجة لا تقبل بالتكسير تحت الظروف العادية.

نعلم أن الكشف عن غاز ثاني أكسيد الكربون تتم عن طريق تمريره في محلول من ماء الجير فيعكره دلالة على أن الغاز هو CO_2. ماذا نستنتج من تكون هذه العكارة التي هي في الأصل ناتج تكون نتيجة ترسيبه لعدم قابليته للإذابة في الماء.

CO_2 + ماء الجير (محلول من $Ca(OH)_2$ ذائب في الماء) ← كربونات الكالسيوم (صلب على هيئة عكارة) + ماء (سائل)

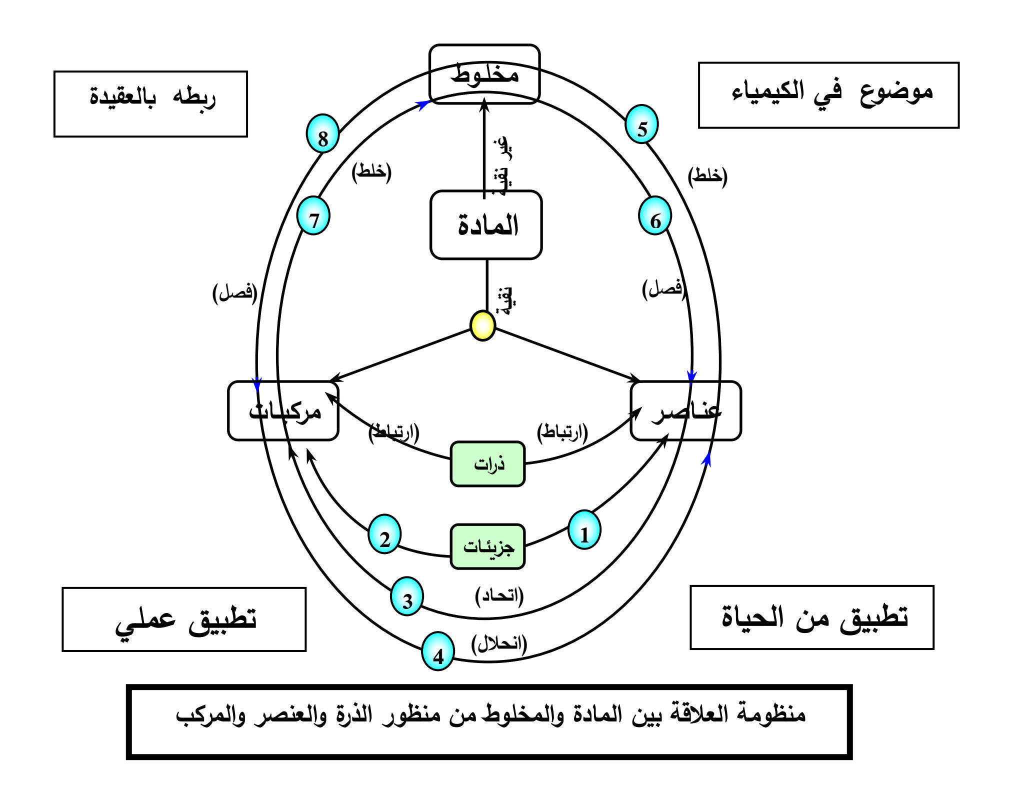
هنا نرى أن الغاز تفاعل مع مركب ذائب في الماء وأنتج مركب صلب وماء سائل المشاهدة تؤكد حدوث تفاعل كيميائي حدث خلاله تكسير لروابط وتكونت روابط جديدة لتعطي مركبات جديدة لها خواصها الفيزيائية والكيميائية بالطبع مختلفة تماماً عن المتفاعلات.

تدريب تطبيقي: 3 قم بكتابة المعادلات الرمزية للتفاعلات أعلاه مع مراعاة التكافؤ ووزن هذه المعادلات؟

تدريب تطبيقي 4 : من واقع التعرف على موضـــوعات الكيمياء التي قمت بدراســـتها بالمرحلة الثانوية ... قم بكتابة رموز المركبات والعناصر التالية: (يمكنك الاستعانة بالجدول الدوري)

كلوريد الألمونيوم – كلوريد الكالســيوم – كلوريد الصــوديوم – كبريتات الفضـة – كبريتات الماغنيسيوم – نترات الألمونيوم – نترات البوتاسيوم – نترات الكالسيوم. (يفضل مراعاة تكافؤ المجموعات والعناصر المكونة لهذه المركبات).

والمنظومة التي توضح العلاقات بين كل من الخليط والمركب والجزيء والذرة والعنصر هي كالآتي:



منظومة العلاقة بين المادة والمخلوط من منظور الذرة والعنصر والمركب

نري أن الدارس يفضل أن يكون على معرفة أن أربعة عوامل ترتبط برباط منظومي مع منظومة الخليط والمركب والعنصر (ذرة - جزيء) وهي :

(1) موضوع علمي في الكيمياء.

(2) تطبيق عملي على الموضوع العلمي

(3) تطبيق من الحياة

(4) ربط هذه العوامل بالعقيدة وبيئة المجتمع

فإذا تم فهم الموضوعات العلمية بشكل جيد فيمكن ربطها بالعقيدة وتستخير هذه العلوم في التطبيقات الصناعية الزراعية وغيرها ، كما يمكن الاستفادة من هذه الموضوعات العلمية في تطبيقات من الحياة . فدعنا نأخذ مثال على كل من هذه الأربعة عوامل كالآتي:

موضوع علمي في الكيمياء : نحن في هذا القسم من الباب الأول نتناول العاقة المنظومية بين الخليط والمركب والعنصر وتعتبر هذه جميعاً ضمن المصادر الطبيعية أي المواد. مثل منتجات كيماوية تنتج من التفاعلات الكيميائية أو منتجات (في صورة مركبات نقية) تستخرج وتنقي من الطبيعة. فهل تعتبر الطبيعة التي نحن في قلبها تعتبر مخلوط من العديد من المواد باختلاف صورها وأشكالها ؟ الإجابة نعم.

تطبيق عملي على الموضوع العلمي : التطبيق العملي يتركز في تشييد العديد من المنتجات (مركبات أو معادن نقية) عن طريق التفاعلات الكيميائية. مثل تفاعل الماغنيسيوم Mg مع حمض الهيدروكلوريك HCl لإنتاج ملح نقي من كلوريد الماغنيسيوم وغاز الهيدروجين الذي له تطبيقات عديدة في الحياة.

تطبيق من الحياة : نحن نعلم أن الذهب الأسود (الزيت الخام) والنباتات وماء البحر يعتبروا مخاليط من ألوف المركبات الكيميائية والعناصر. ويمكن استخلاص السكر من نبات قصب السكر أو البنجر ثم تنقيته من الشوائب للحصول على مركب السكر

والذي يسمي بسكر القصب أو السكروز. وتنقية الجازولين الذي يستخدم بالسيارات من الزيت الخام. أو عقار يتم استخلاصه وتنقيته من أحدي النباتات الطبية. أو فصل بعض العناصر النادرة من ماء البحر. فهذه الأمثلة ما هي إلا جزء ضئيل جدا يدرج تحت تطبيقات الموضوع العلمي من الحياة. حيث ماء البحر يحتوي على العديد من المواد الذائبة في ماء البحر تزن 3.6 x 1010 كيلوجرام في كيلوجرام مكعب من ماء البحر ، بجانب المواد الذائبة التي تصب في البحار من الأنهار والبراكين. ويمكن استخلاص الملح الطعام من ماء البحر كمنتج يباع في الأسواق بجانب استخلاص صناعي لكل من الصوديوم والكلورين (فيتم استخلاصهم بالتبخير Solar evaporation) والماغنيسيوم والبرومين كمنتجات تسوق عالمياً لأهميتها الاقتصادية ولاستخداماتها المتعددة في الحياة.

ربط هذه العوامل بالعقيدة وبيئة المجتمع : هنا نذكر حكمة الله في خلقه وكونه الذي سخره للإنسان لكي يتعلم منه ويفكر في كيفية تسخير الكون لمصلحته ليرى بأم عينه عظمة الخالق في مخلوقاته .

3.1 القياسات في الكيمياء:

نعلم أن الحسابات الرياضية في الكيمياء هامة من ناحية إذا أردنا أن نقوم بأجراء تفاعل كيميائي فإننا نقوم بأخذ كميات معين ومحسوبة من المواد المتفاعلة بحيث تتفاعل كمية المتفاعل الأول تماماً مع كمية المتفاعل الثاني لتعطي ناتج أو نواتج مجموع أوزانها يساوي مجموع أوزان المتفاعلات. فكيف يمكن معرفة كميات المتفاعلات اللازمة للتفاعل ؟ لكي نتفهم هذه الحسابات يفضل تطبيقها على أي تفاعل كيميائي معروف وليكن:

تفاعل حمض الهيدروكلوريك مع هيدروكسيد الصوديوم يعطي غاز كلوريد الصوديوم وماء.

ولكي نعرف كميات المتفاعلات ونتحقق من سلامة قانون حفظ المادة نتبع التالي:

نتعرف على الرمز الكيميائي لحمض الهيدروكلوريك وهو HCl هيدروكسيد الصوديوم NaOH .

نحصل على قيم الكتل الذرية للعناصر المكونة للمتفاعلات وهي H و Cl و Na و O من الجدول الدوري فنجدها: H = 1 وCl = 35.5 وNa = 23 و O = 16.

نحسب الأوزان الجزيئية للمتفاعلات كالتالي: HCl = 35.5 + 1 = 36.5 و NaOH = 23 + 16 + 1 = 40 .

نعلم أن جزئ واحد من حمض HCl يتفاعل مع جزئ واحد من NaOH بمعني أن: 1 مول من الحمض يتفاعل مع 1 مول من القاعدة.

كذلك نعلم أن وزنة تساوي قيمة الوزن الجزيئي لمادة يعبر عنها بواحد مول أي أن: 1 مول من حمض HCl يعتبر 36.5 جرام وواحد مول من القاعدة NaOH يعتبر 40 جرام. فإذا أردنا أن نأخذ 3.65 جم من الحمض فإننا نحتاج إلي 4 جم من القاعدة.

ويمكن مما سبق استنتاج المعادلة الوزنية للمول :

wt.(gm)n =÷ M. wt (gm/mol)

حيث :n = عدد المولات ،

wt. = وزنة المادة بالجرامات ،

M. wt. = الوزن الجزيئي للمادة بوحدة الجرام لكل مول.

تنبيه : للتعرف عن ماهية المول يمكن النظر في كتاب "مسائل وحلول حيث يحتوي على العديد من الأمثلة التطبيقية والحسابية للمول بالباب الأول والثاني.

نعلم أن جزئ من الحمض يتفاعل مع جزئ من القاعدة ليعطي جزء من الملح وجزئ من الماء – كذلك أن مجموع أوزان المتفاعلات = مجموع أوزان الناتج

1 mol HCl + 1 mol NaOH → 1 mol NaCl + 1 mol H2O

هذا يعني أن جزئ من الحمض يتفاعل مع جزئ من القاعدة - ونعلم أن 1 مول من أي مادة تساوي عدد أفوجادرو من جزئيات نفس المادة.

فإذا أخذنا 2 جرام من القاعدة NaOH فكم جرام نحتاج من حمض HCl لكي تتفاعل كل الجرامين من القاعدة مع هذا الحمض. لكي نعرف كمية الحمض نتبع التالي: نحصل على عدد مولات القاعدة بحكم معرفة كميتها 2 جرام ونحسب الوزن الجزيئي للقاعدة مادام نعرف رمزها الكيميائي وهو 40 من المعادلة الوزنيه للمول:

40 (gm/mol) = 0.05 mol÷ n of NaOH = 2 (gm)

هذا يعني أن عدد مولات القاعدة = 0.05 مول وتكافئ 2 جرام.

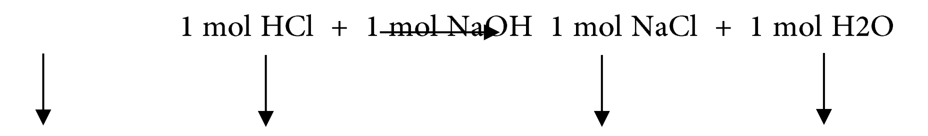
وبما أن 1 مول من الحمض يتفاعل مع 1 مول من القاعدة فيمكن الاستنتاج بأن 0.05 مول من القاعدة تتفاعل مع 0.05 من الحمض.

والآن يمكن حساب كمية الحمض من معرفة عدد مولاته ووزنه الجزيئي من الرمز الكيميائي له HCl الذي يساوي 36.5 كالتالي:

M. wt. (36.5 gm/mol)÷n of HCl (0.05 mol) = wt. (gm)

إذا wt.(gm) = وزن حمض HCl = 0.05 × 36.5 = 1.825 جم

ولنعود للمعادلة الرمزية السابقة:



1 mol HCl + 1 mol NaOH → 1 mol NaCl + 1 mol H_2O

فنجد أن : النواتج المتفاعلات

0.05 mol 0.05 mol 0.05 mol 0.05 mol

2 gm 1.825 gm ? gm ? gm

ولكي نطبق قانون بقاء أو حفظ المادة على التفاعل يجب أن تكون مجموع كتلة النواتج تساوي مجموع كتلة المتفاعلات والتي هي تساوي 3.825 = 2 gm + 1.825 gm جم

وزنة الملح = 0.05 × (23+35.5) = 2.925 جم

وزنة الماء = 0.05 × (16 + 2) = 0.9 جم

نجد أن مجموع النواتج = 2.925 + 0.9 = 3.825 جم يساوي مجموع المتفاعلات وبهذا نكون حققنا قانون حفظ المادة . ونكمل المعلومات على مخطط التفاعل الرمزي كالتالي:

1 mol HCl + 1 mol NaOH → 1 mol NaCl + 1 mol H_2O

فنجد أن :النواتج المتفاعلات

0.05 mol0.05 mol 0.05 mol0.05 mol

2.925 gm2 gm1.825 gm 0.9 gm

وبالباب الثاني سيتم عرض أغلب الحسابات الكيميائية الضرورية في علم الكيمياء بهذا الكتاب ، كما توجد العديد من المسائل الحسابية الكيميائية بكتاب "مسائل وحلول واختبار من متعدد في ...".

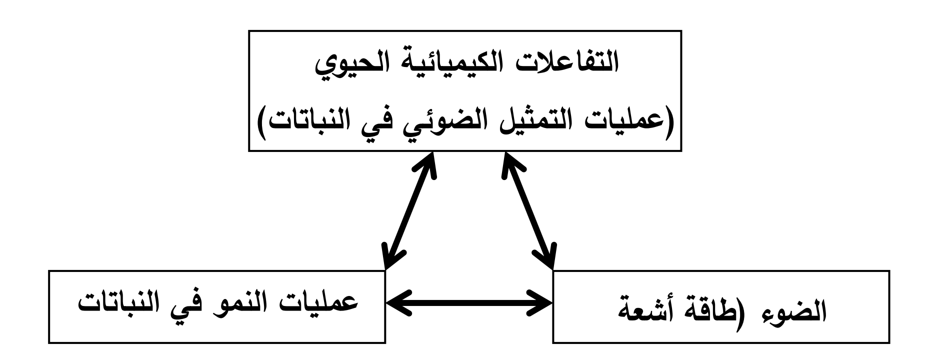
4.1 الخواص الفيزيائية والخواص الكيميائية :

نعلم من دراساتنا السابقة أن تحويل الماء من الحالة السائلة للحالة البخارية بالتسخين طبعاً يعتبر تفاعل فيزيائي لأن إذا تم تبريد البخار سيعود للماء هذا يدل على عدم حدوث كسر بين الروابط الكيميائية التي تربط الذرات فيما بينها في جزئ الماء. ولكن إذا قمنا بتحلل الماء كهربيا فإننا نجد تحول الماء إلي غاز أكسجين O_2 وغاز هيدروجين H_2 فهذا يدل على حدوث كسر بين الروابط الكيميائية التي تربط ذرات جزئ الماء مع بعضها البعض والذي يؤكد ذلك هو أن الخواص الكيميائية وكذلك الفيزيائية لنواتج تحلل الماء كهربيا تختلف اختلافاً كلياً عن الخواص الكيميائية والفيزيائية للماء . كما هو موضح في الشكل أعلاه.

5.1 الطاقة :

نعلم أن الإنسان لا يستغني عن الطاقة في حياته ،وبدون طاقة لن توجد حياة على الأرض وأول ما نلاحظ هي الطاقة الشمسية التي وهبنا إياها خالق الكون عز وجل. فهل هناك علاقة منظومية تربط حرارة أشعة الشمس التي تصل للأرض خلال النهار وعلم الكيمياء؟

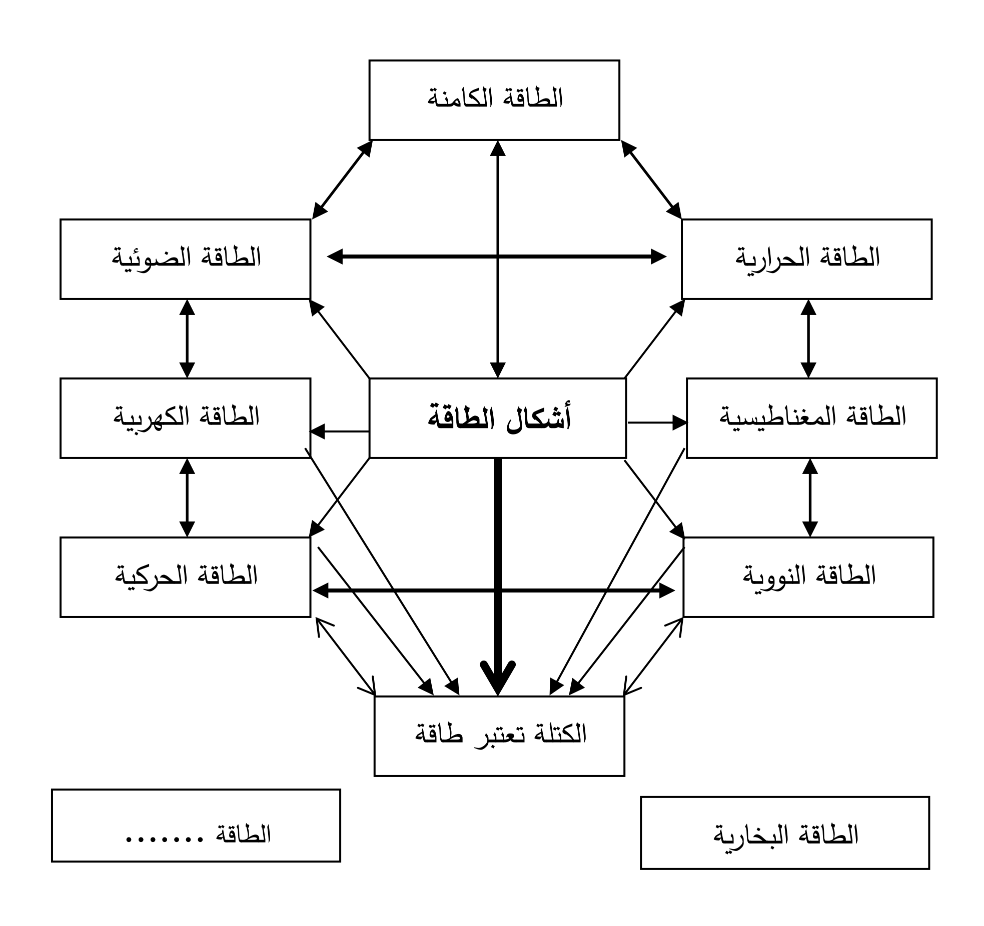
نعم وألف نعم ولكن ما شكل هذه العلاقة ؟ الإجابة على هذا السؤال تكمن في التالي كالمثال توضيحي: هل تحدث عملية النمو في النباتات بدون عملية التمثيل الضوئي ؟ وهل تتم عمليات التمثيل الضوئي في النباتات في معزل عن ضوء الشمس؟ الإجابة عن هذين السؤالين أن تعلم أنها لا . وهل تعتبر عمليات التمثيل الضوئي هي في الأصل تفاعلات كيميائية حيوية؟ الإجابة نعم . هذا يحقق العلاقات المنظومية التالية بين الثلاثة عناصر وهي النمو – الضوء – التمثيل الضوئي (تفاعلات حيوية).



نعلم أن غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 من العناصر الضرورية لحدوث التمثيل الضوئي في النباتات وكذلك الماء والأملاح والضوء (الطاقة الضوئية). فما دخل التفاعل الكيميائي الحيوي هنا في عملية التمثيل الضوئي؟ هنا مربط الفرس .....

نعلم أن كل من CO_2 والماء H_2O وبعض الأملاح تتحول في وجود الضوء إلي مواد كربوهيدراتية وبروتينات وليبيدات داخل النبات ، وتعبر هذه هي مواد البناء الأساسية أو تسمي بعملية النمو في النباتات . الآن نتمعن هل حدث كسر كيميائي للروابط الكيميائية للمتفاعلات في كل من CO_2 و H_2O ؟ نعم . إذا تعتبر عمليات التمثيل الضوئي تفاعلات كيميائية في الأصل ويطلق عليها حيوية لأنها تحدث داخل الكائن الحي وهو النبات وتمسي بتفاعلات كيميائية فقط إذا حدثت خارج الكائن الحي أي في المعمل الكيميائي أو المصنع أو..... الخ.

ونعلم أن للطاقة أشكال مختلفة كثيرة منها الطاقة الحرارية – الطاقة الضوئية – الطاقة الكهربية – الطاقة الحركية (الديناميكية) – الطاقة المغناطيسية – الطاقة النووية – الطاقة اليدوية – الطاقة ..... الخ. والمنظومة توضح العلاقات التي فيما بين هذه الطاقات التي هي في الأصل من مصدر واحد وهو خالقها عز وجل.



نلاحظ من تصميم المنظومة أعلاه أنها تعبر عن وجود علاقات منظومية تربط كتلة المادة بالأشكال المختلفة للطاقة في منظومة متكاملة سخرها العزيز الجبار للإنسان أن يستعملها على الأرض في معيشته. فنجد أن مادة الفحم تحتوي على طاقة كامنة وحين يتم حرق كتلة معلومة من الفحم نحصل على مقدار من الطاقة الحرارية يعتمد على كمية الفحم المستخدم. وهذا يحقق قانون أينشتاين. كما أستطاع الإنسان من تسخين الماء ليحصل على الطاقة بخارية التي توضع في خزانات مضغوطة وذلك لتحويلها لطاقة حركية ديناميكية لتشغيل القطارات قديماً. وأستمر التطور العلمي ليصل حالياً لتشغيل القطارات بالطاقة النووية.

الآن نلقي الضوء على ماهية العلاقة بين علم الكيمياء والطاقة ، فليعلم الجميع أن تطبيقات أي علم من العلوم الدنيوية تحتاج للطاقة في احدي أشكالها الموضحة أعلاه. فبالتالي تكمن العلاقة بين الطاقة وعلم الكيمياء في أن التفاعل الكيميائي لا يحدث إلا إذا حدث كسر روابط و/أو تكوين روابط كيميائية وهذا يحتاج لمقدار من الطاقة تناسب مقدار طاقة كسر الروابط و/أو طاقة تكوين الروابط. ومن هذا المنطق نجد أن علم الكيمياء يحتاج لجميع أشكال هذه الطاقات المشار لها أعلاه. حيث سيتم حساب الطاقة الحرارية في الكيمياء الحرارية والطاقة النووية في علم الكيمياء الإشعاعية والطاقة الديناميكية والحرية في علوم الكيمياء الفيزيائية والطاقة البخارية في فرع علوم الكيمياء الغازية و....... الخ.

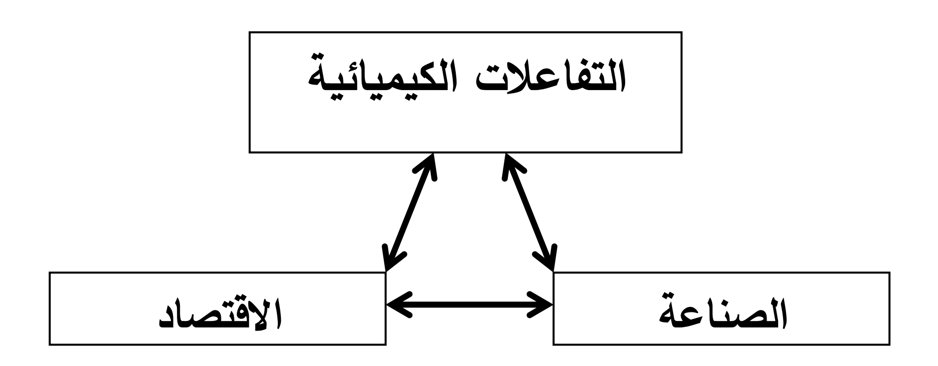
فهذا يدل على أن لا وجود للكيمياء إذا كانت غير مرتبطة بالعلوم الأخرى مثل الرياضيات وذلك لإجراء المسائل الحسابية واللغة العربية لكي نعبر عن نتائج التجارب الكيميائية والاستنتاجات. وعلم الفيزياء والأحياء والتطبيقات الصناعية وخلافه.

ومثال آخر يوضح التطبيق العملي في الحياة بين الطاقة الكهربية وسلك النحاس كالتالي: يوجد في المنازل – المصانع – المحلات - .... الخ أسلاك نحاسية يسير فيها التيار الكهربي فكيف توصل الإنسان لهذا ؟ نحج في استغلال الطاقة الكهربية في الرقي بمستوي معيشته وذلك عن طريق مجهودات الباحثين والمفكرين على السواء (تعتبر كوادر بشرية) باستخراج النحاس من الطبيعة (وتعتبر كوادر طبيعية) وتنقيته وتشكيله في الصناعة على هيئة أسلاك (وهذا يربط الصناعة بكيمياء المعادن) – علم الفيزياء والهندسة توصلوا لاكتشاف الكهرباء والكيميائي توصل لمعرفة المعادن جيدة للتوصيل الكهرباء مثل النحاس.هذا كلام ممتاز ولكن ما هي علاقة كل هذا مع الطاقة؟ الآن نستطيع القول إذا تم تمرير مقدار كبير من الطاقة الكهربية في سلك نحاس سمكه ضئيل ... ماذا تتوقع حدوثه ؟ بالطبع سوف ينقطع التيار الكهربي فورا بانقطاع سلك النحاس. إذن نحن في حاجة لحساب الطاقة الكهربية بأي وحدة تدل على مقدار هذه الطاقة بالأمبير أو الفولت أو .... وقوة تحمل السلك النحاسي استنادا لسماكته ونقاوته.

وفي هذا المقرر سوف نتعرض لأغلب أشكال الطاقة وسيتم حساب بعضها عن طريق معادلات رياضية تطبق على أنواع مختلفة من التفاعلات الكيميائية البسيطة.

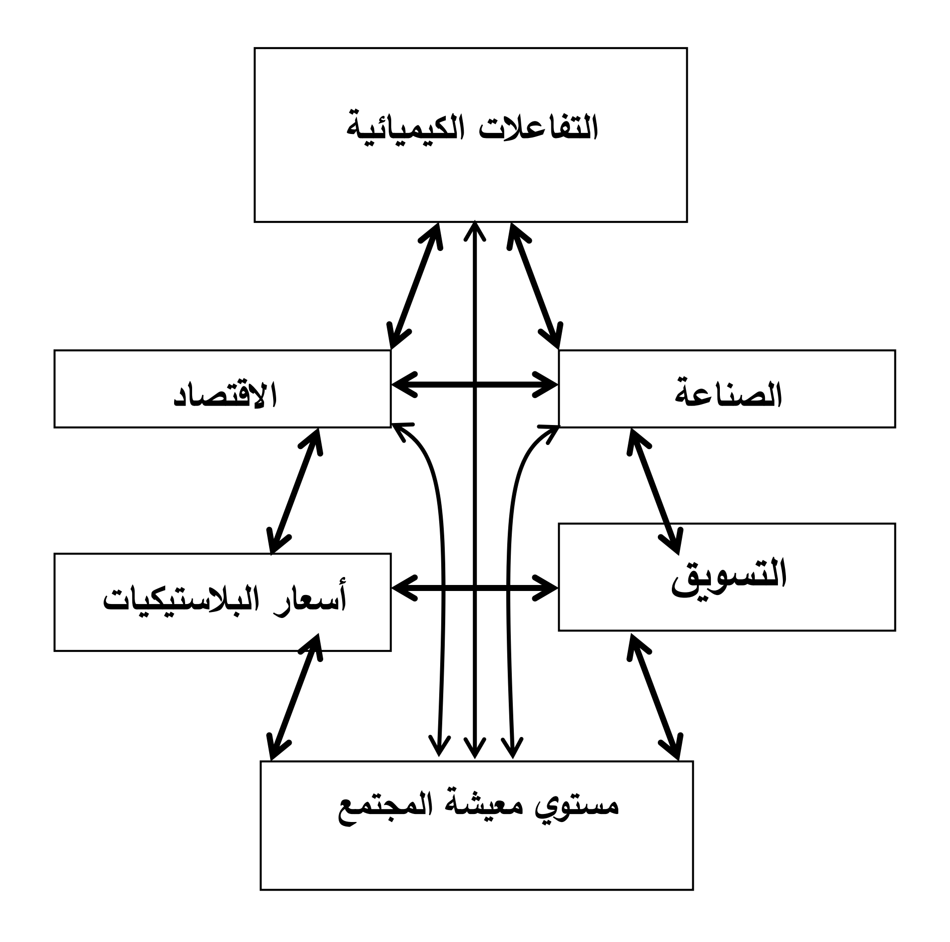
6.1 التفاعل الكيميائي :

سبق وذكرنا ماهية التفاعل الكيميائي بأنه تفاعل يحدث بين المتفاعلات ويعطى نواتج نتيجة اختلاف طاقات كسر روابط المتفاعلات وطاقات تكوين الروابط في النواتج. إذا يمكن حساب فرق الطاقة بين مجموع طاقات المتفاعلات ومجموع طاقات النواتج وهذا يحدث عن طريق معرفة طاقة كل رابطة في المتفاعلات والنواتج. والآن نود أن نوضح العلاقة الترابطية بين أهمية التفاعلات الكيميائية والصناعة وعلاقتهما المنظومية باقتصاد الدولة كما هو موضح بالمنظومة التالية :



تحتاج الدولة إلي كل من الموارد البشرية والممثلة بالخبرات والمفكرين والعلماء وما في حكمهم وإلي الموارد الطبيعية مثل البترول والنباتات والمعادن والأمطار و.....الخ.

وألان دعنا نأخذ مثال واقعي من حياتنا بالمملكة العربية السعودية (حفظها الله ورعاها). من مشتقات البترول (الذهب الأسود) مواد كيماوية تستخدم في صناعة البلاستيكيات. نستنتج من ذلك أن إذا كانت تكلفة هذه المواد وتفاعلاتها لإنتاج البلاستيكيات معقولة اقتصاديا وتصنيعها من مواد تعتبر مشتقات بترولية معقول اقتصاديا فهذا ينعكس على ثمن بيعها في الأسواق المحلية بالمملكة وتصديرها كذلك. هذا يدل على أن العلاقة بين التفاعلات الكيميائية والصناعة والاقتصاد علاقة قوية تنعكس على معدل أسعار المنتجات ومعدل المستوي المعيشي للمجتمع. فإذا كان المستوي المعيشي للمجتمع على مقدرة لشراء هذه المنتجات فهذا يدل على أن تكلفة المواد الكيميائية التي تتفاعل مع بعضها البعض في تفاعلات كيميائية بالصناعة لإنتاج سلع تجارية مناسبة للبيع في الأسواق. هنا نجد أننا تعرضنا بجانب أهمية التفاعل الكيميائي والصناعة والاقتصاد إلي كل من: (1) تسويق المنتجات (2) ومستوي معيشة المجتمع (3) وأسعار بيع المنتجات التجارية :



أغلب العناصر التي في هذه المنظومة تعتمد على تكلفة المواد الأولية التي تدخل في التفاعلات الكيميائية والتكلفة الكلية الصناعية من آلات وعمالة و....الخ. ويكون العلم لجميع طلاب جامعات المملكة بان الله وهبنا في جزيرتنا العربية كل من الطاقة البشرية والطاقة الطبيعية

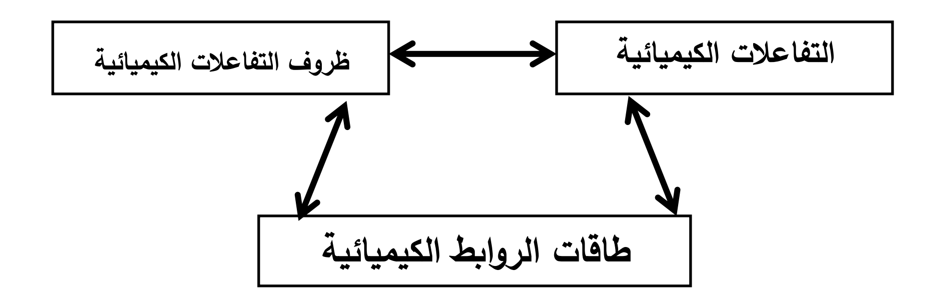
فأنتم الطلاب تعتبروا الطاقة البشرية المفكرة المستقبلية لتسخير الطاقة الطبيعية (الكامنة في الموارد الطبيعية) لإنتاج منتجات ترفع من مستوي معيشة مجتمعنا بالمملكة. كما أن المملكة تتطلع لزيادة نمو التنمية الوطنية ، وهذا لن يحدث بدون نوعية مخرجات جامعات المملكة التي يجب أن تتسم بالفكر والعقلانية والحكمة في العمل الجاد والتمعن في أهمية وتطبيقات التفاعلات الكيميائية بالنسبة للدارسين لمادة الكيمياء من قسم الكيمياء أو الهندسة أو الزراعة أو الطب أو الصيدلة أو.....الخ. كما أن هناك علاقة منظومية بين هذه التخصصات وعلم الكيمياء العضوية سيتم إبرازه في الباب الأخير من هذا المرجع للاستفادة العامة لرفع من تميز نوعية الخرجين من جامعاتنا بمملكتنا الحبيبة التي يجب أن ننتمي لها ونوقرها ونخلص العمل لها ، وسيكون (إن شاء الله) هو العامل الأساسي لتميز مستوي وجودة معيشة مجتمعنا الإسلامي بين مجتمعات العالم.

7.1 الروابط الكيميائية :

كما ذكرنا سابقا أن التفاعل الكيميائية يحدث نتيجة كسر و/أو تكوين روابط كيميائية. فحدوث الكسر أو التكوين يكون نتيجة طاقة فعالية المتفاعلات وطبيعة المواد الناتجة من التفاعل. فنحن نعلم (سبحان الله) أن كل من على الأرض في حركة مستمرة للوصول للاستقرار وهذا يحدث عندما تكون المادة في مستوي طاقي منخفض مثل الماء في صورة الثلج تكون جزيئاته قريبة جدا من بعضها البعض

وفي حالة مستقرة نتيجة وجود قيود في حرية حركة الجزيئات هذا ما دامت الطاقة خارجها بمعني أن الماء معزول عن الحرارة الخارجية أي الثلج في بيئة حرارية صفر أو أقل. وعند تعرض الثلج للحرارة تدخل هذه الحرارة بين الجزيئات لتزيد من المسافة بينها مما يؤدي لتحويل الثلج لسائل ، وإذا زادت الحارة تزداد المسافة بين الجزيئات ليتحول السائل لبخار مائي ، هذه تعتبر ظاهرة طبيعية.

والفرق بين طاقات الروابط الكيميائية في المركبات الكيميائية تسيطر وتتحكم بشكل مباشر على مسارات التفاعلات الكيميائية وحسب ظروف التفاعل الكيميائي. والمنظومة التالية تبرز علاقات منظومية فيما بين:



فنجد أن بعض المتفاعلات الكيميائية عند مزجها مع بعضها البعض وهي في الصورة السائلة و/أو الصلبة مثلاً داخل إناء زجاجي وعند درجة حرارة الغرفة ويضاف حافز لهم أو.....فيطلق على هذه العوامل بظروف التفاعل.

نشاهد:

(1) حودث فوران

(2) وتصاعد غاز

(3) وزيادة درجة حرارة إناء التفاعل بشكل سريع جداً

نتيجة المشاهدة:

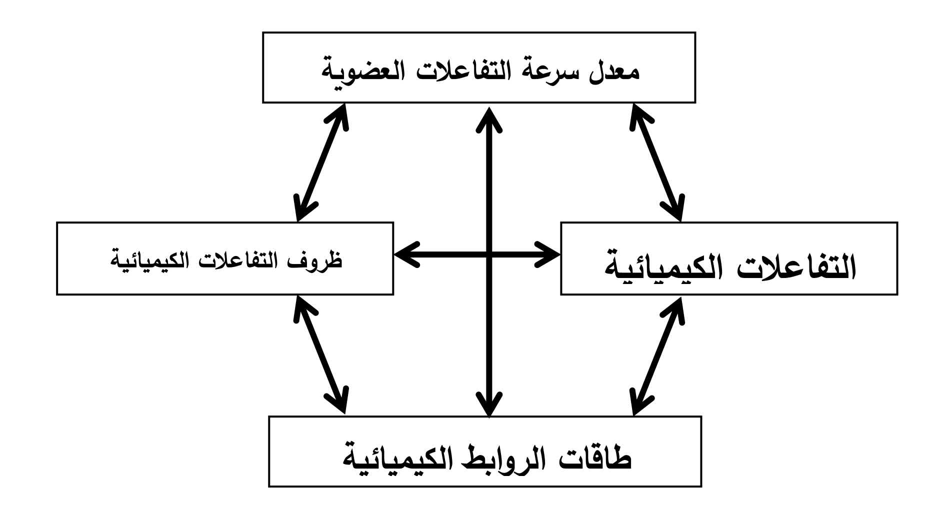
تدل على حدوث تفاعل كيميائي عنيف قد يصل لدرجة الانفجار وانتشار أجزاء الزجاج والمواد الغازية الناتجة في الجو ... هذا قد يعمل على حدوث أضرار سامة على الإنسان أو البيئة بشكل عام من المواد الغازية الناتجة أو جروح من انتشار أجزاء الإناء الزجاج المنكسر نتيجة زيادة درجة حرارته وضغط الغاز المتصاعد من التفاعل.

الآن نقول لماذا حدث هذا التفاعل بشكل عنيف وقد يصل للانفجار بالرغم من أن ظروف التفاعل كانت عند درجة حرارة الغرفة.

نستنتج من هذه النتيجة:

أن التفاعل طارد للحرارة لأن مجموع طاقات روابط المتفاعلات اكبر بكثير من مجموع طاقات المواد الناتجة . ما علاقة حدث التفاعل الكيميائي بطاقات الروابط ؟ الإجابة تكمن في مقدار الطاقة الحرارية خلال مزج المتفاعلات كانت كافية لحدوث كسر بين الروابط التي تربط الذرات في كل جزئ من جزئيات المتفاعلات. هذا الكسر ولد طاقة كبيرة جزء صغير منها يكفي لتكوين روابط جديد بديلة عن ما كسرة في النواتج وباقي الطاقة تخرج من وسط التفاعل على هيئة طاقة حرارية. ويمكن التحكم في ظروف هذا التفاعل بأن نبرد المتفاعلات خلال مزجها ، فبالتالي نجد أن معدل سرعة التفاعل تقل ويترتب على ذلك ملاحظة صعود الغازات الناتجة وارتفاع الحرارة يحدث ببطء يعتمد على معدل تبريد المتفاعلات خلال تفاعلها مع بعضها البعض. ومثال آخر نجد أن بعض المتفاعلات عندما نمزجها مع بعض لا نشاهد أي تغير إلا إذا تم تسخين هذا المزيج فنشاهد مثلا زيادة في درجة حرارة التفاعل أو العكس. هذا يعتمد في المقام الأول والأخير على مقدار الطاقة الكامنة الكلية للمتفاعلات والتي تتمثل بطاقات الروابط في بين ذرات جزيئاتها.

ومما سبق نلاحظ كذلك أن معدل سرعة التفاعل الكيميائي تعتمد على الظروف التي يجرها فيها التفاعل الكيميائي. وهذا العنصر يمكن إضافته في المنظومة السابقة كالتالي:



الكيمياء العضوية :

تم تقسيم التفاعلات الكيميائية إلى نوعين رئيسيين بصورة عامة هما التفاعلات العضوية والتفاعلات المعدنية ومثال على كل حالة هو:

مادة عضوية مثل بروتين أو سكر أو ...co2 + H2O + طاقة(1)

حمض معدني HCl + قاعدة NaOH ملح الطعام NaCl + ماء (2)

التفاعل (1) : تفاعل عضوي لا يحدث إلا بالتسخين ومعدل سرعة تفاعله بطيئة جدا بالمقارنة بـالتفاعل(2) : تفاعل غير عضوي (تفاعل معدني) يحدث عند درجة حرارة الغرفة في جزء من الثانية الواحدة.

هذا يدل على أن طاقات كسر الروابط في المتفاعلات تعتمد على طبيعة هذه المتفاعلات فنجد أن التفاعل العضوي (1) لا يحدث عند ظروف معينة وهي التسخين لدرجة الحرق ويأخذ وقت أطول بكثير ومعدل سرعة بطيئة بالمقارنة للتفاعل اللاعضوي المعدني حيث يحدث عند درجة حرارة الغرفة وبمعدل سرعة رهيبة.والمنظومة السابقة ينطبق عليها هذين التفاعلين.... هذا إذا تمعنا العلاقات بين الأربعة عناصر الأساسية وهي :

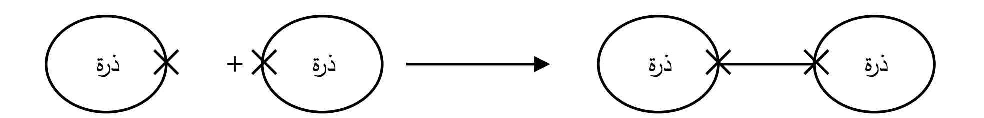
(1) التفاعل الكيميائي. (2) طاقات الروابط الكيميائية.

(3) ظروف التفاعلات الكيميائية .(4) معدل سرعة التفاعلات الكيميائية.

وهنا لكي نتعرف على مقدار طاقة الروابط التي تتحكم في مسار التفاعلات الكيميائية يفضل أن نعرف أنواعها أولاً وكيف تتكون في صورة مدارات جزيئية تربط الذرات فيما بينها داخل الجزيء. ثم يلي ذلك التعرف على طاقاتها ويلي ذلك حساب هذه الطاقات لمعرفة هل التفاعل يعتبر طارد للحرارة (أي الحرارة أحدي نواتج التفاعل) أو ماص للحرارة (أي الحرارة أحدي المتفاعلات).

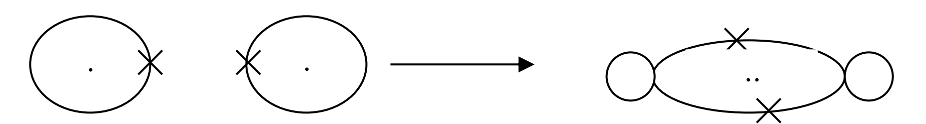
أنواع الروابط الكيميائية هي : روابط تساهمية (روابط سيجما وروابط باي) - روابط أيونية - روابط تناسقية. وتشترك جميع الروابط الكيميائية في أن أي رابطة كيميائية تتكون من إلكترونيين مهما كان نوعية هذه الرابطة.

فالرابطة التساهمية بين أي ذرتين تتكون من مشاركة كل ذرة بإلكترون كالتالي.



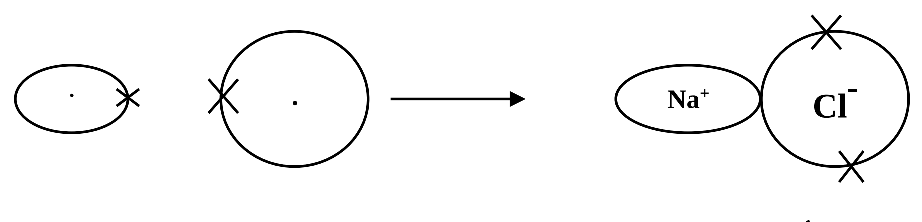
حيث :__ تمثل الرابطة بين الذرتين

ويوجد داخل الكثافة الإلكترونية الممثلة بالإلكترونيين المشار لهما بالشكل بعلامة x نواتي الذرتين . وتسمي هذه الكثافة الإلكترونية بالمدار الجزيئي الذي يطلق علية باسم الرابطة الكيميائية بين الذرتين. لذا نوضحها بإشارة الشرطة __ التي تربط الذرتين مثلا بين ذرتي الهيدروجين H __H كالتالي:



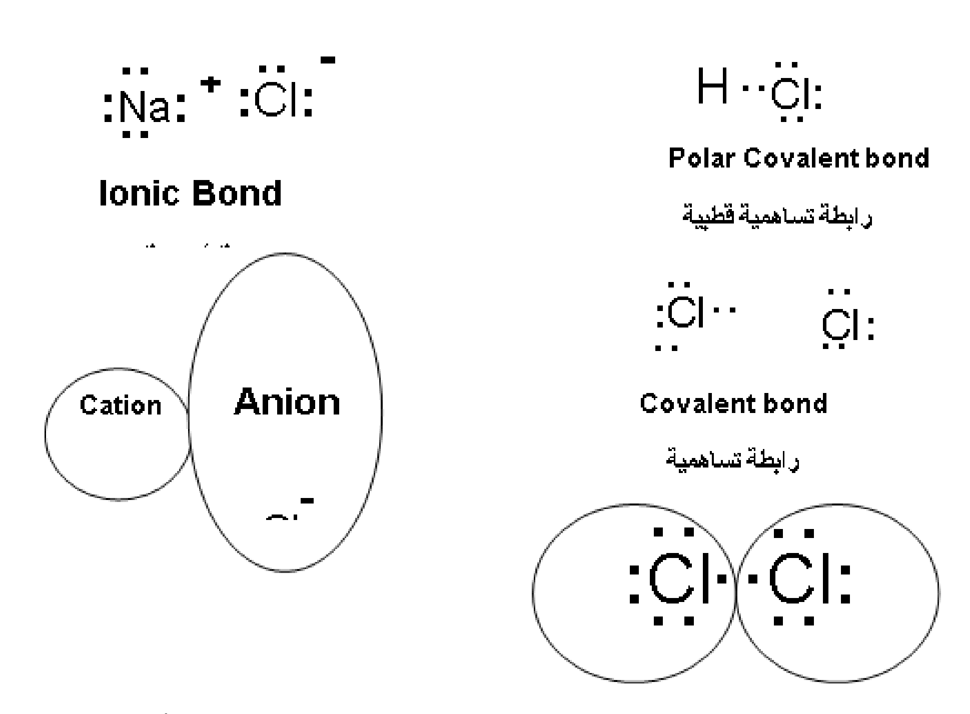
أما الرابطة الأيونية فهي تتكون بين ذرتين عندما ينتقل إلكترون من أحدي الذرتين إلي الذرة الأخرى مثل الرابطة الأيونية بين ذرتي الكلور Cl و الصوديوم Na ،

فنجد أن ذرة الصوديوم تمنح إلكترونها الأخير وتتحول لأيون موجب وتكتسب ذرة الكلور هذا الإلكترون لتصبح أيون سالب مرتبط برابطة أيونية قوية مع أيون الصوديوم الموجب كالتالي:



الرابطة الأيونية ذرة كلور ذرة صوديوم

وعموما تعتبر طاقة كسر الروابط الأيونية أعلى بكثير من طاقة كسر الروابط التساهمية. وأغلب المركبات العضوية تحتوي على روابط تساهمية أما المركبات غير العضوية فتحتوي كلها على روابط أيونية. ويمكن تمثيل الروابط التساهمية والأيونية بإشكال لويس كالتالي.



وتوجد نوعين من الروابط التساهمية وهما رابطة تساهمية سيجما والأخرى رابطة تساهمية باي. وتعتبر طاقة الرابطة سيجما 83 كيلو سعر حراري لكل مول أعلى من طاقة الرابطة باي 64 كيلو سعر حراري لكل مول (Kcal/mol).

ونظرية المدارات الجزيئية ونظرية التهجين توضح الفرق بين تكوين كلا الرابطتين سيجما وباي. وسوف يتم توضيح ذلك بالباب الرابع. والباب الأخير من الكتاب يوضح تسمية المركبات العضوية وأنواع التشكيلات البنائية والفراغية للمركبات العضوية وبعض تفاعلات الكيمياء العضوية.

9.1 الوحدات والقياسات :

تم إتباع الوحدات المترية عالمياً من واقع اتفاقات المنظمة المحلية للقياسات والتقنية الأمريكية national Institute of Standards and Technology(NIST) ، ولاجتماع آراء العلماء بالعالم على استعمال الوحدات المترية عن طريق (National Bureau of Standards)NBS عام 1964م . وتم تعميم الوحدات المترية عالميا ، واستعمل النظام العالمي للوحدات International System of Units(SI) لسبعة وحدات كالتالي:

الأطوال بالمتر – الكتلة بالكيلوجرام – الزمن بالثانية – التيار الكهربي بالأمبير – درجة الحرارة بالكلفن كمية المادة بالمول – Luminous intensity بالـ candela(cd) .

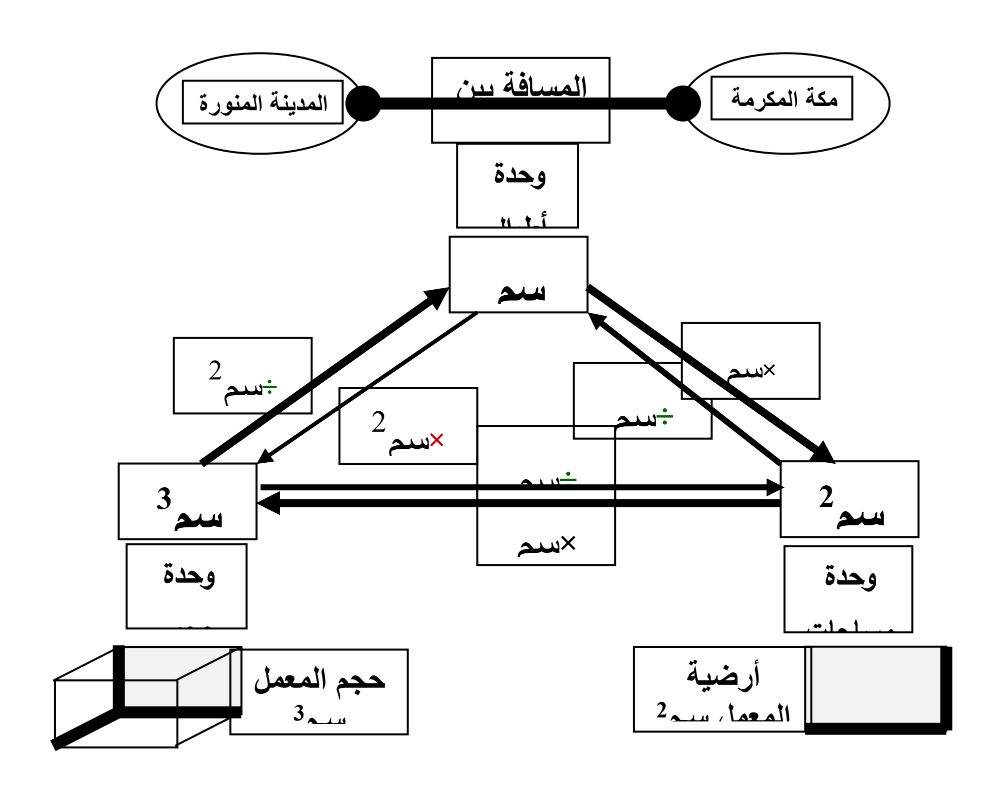
وأعتمد الوحدات على المترية والنظام العلمي للوحدات SI على أساس أنها من مضاعفات العشرة كالتالي.

وحدات الكتلة	وحدات الأطوال
1 طن Tonne = 1 x 103 كلجم	1 كيلو جم Kg = 1 x 103 جم
1 ملجم mg = 1 x 10-3 جم	1 ميجا متر Mm = 1 x 106 متر m
1 ميكروجم ug = 1 x 10-6 جم	1 كيلو متر Km = 1 x 103 متر m
1 نانوجم ng = 1 x 10-9 جم	1 دسي متر dm = 1 x 10-1 متر m
1 بيكوجم pg = 1 x 10-12 جم	1 سم cm = 1 x 10-2 متر m
وحدات الحجوم	1 ملم mm = 1 x 10-3 متر m

1 مل = 1 سم(cm3)3 = 10-3 لتر L   1 نانومترmm = 1 x 10-6 متر m

1 م3 = 106سم3 = 103 لتر L   1 أنجستروم mm = 1 x 10-9 متر m

وتوجد علاقة منظومية بين الأطوال والمساحات والحجوم موضحة بالمنظومة التالية:



ومن وحدات المساحة والحجوم نستطيع تذكر معادلة حساب المساحات والحجوم من منطلق علاقتهما بوحدة الأطوال. والمساحات تكون عموماً على البعدين 2D أي على المستوي وتحسب من قيم الأطوال على محورين س ، ص (x , Y) ويطلق عليها الطول في العرض. أما حساب الحجوم فتعتبر على ثلاثة أبعاد 3D أي خارج من المستوي وتحسب من قيم الأطوال على الثلاثة محاور وهي X , Y, Z (س ، ص ، ع).

أما ما يخص بالوزن فيوجد معيارين هما :

الكتلة Mass : ويعبر عن كمية المادة فقط المراد معرفة كتلتها.

الوزن Weight : ويعبر عن مقدار جذب الجاذبية الأرض gravitational attraction لكمية المادة المراد معرفة وزنها.

وعندما نتعامل مع الأعداد الضخمة جدا والتي تحتوي على العديد من الخانات مثل 134000000000 أو ضئيلة جدا مثل 0.000000058 يفضل استعمال طريقة مختصرة للخانات العلمية Scientific Notation بأن تكون في الصورة التالية : بالنسبة للعدد الضخم يمثل بـ 1.34 x 1011 والعدد الضئيل يمثل بـ 5.8 x 10-8 .

ونستخدم الأرقام المعنوية لمعرفة مدي الخطأ في الوزنة مثلا أو عند قياس طول معين أو حجم معين ، فنلاحظ أن أخر رقم على اليمين يطلق علية رقم الشك. ومثال توضيحي على ذلك هو عندما نزن مادة ونجد وزنتها 1.4532 جم على ميزان حساس يحتوي على خمسة أرقام عشرية، فنلاحظ أن الرقم الأخير في العدد هو رقم 2

وهو يعتبر رقم الشك ويدخل ضمن الأرقام المعنوية ويمكن إجراء عملية التقريب له فنجد الرقم أقل من خمسة فيتم إهماله ، أما إذا كان هذا الرقم خمسة أو أعلى فيتم إهماله مع رفع الرقم التالي بمقدار واحد مثل 1.457 فهنا رقم الشكل 7 فيمكن إهماله مع رفع الرقم التالي وهو 5 بمقدار واحد ليصبح العدد 1.46ويحتوي هذا العدد على ثلاثة أرقام معنوية وهنا يجب مراعاة حساسية الميزان المستخدم.

أما إذا استخدم ميزان حساس يحتوي على خمسة أرقام عشرية لقياس الوزنة 1.4532 جم فسوف نحصل على الرقم الدقيق بدلا من الرقم 2 الأخير على اليمين وهو يتراوح من 1 إلى 9، ويكون الرقم الخامس هو رقم الشك ، فوجد عمليا أن العدد أصبح أدق 1.45380 جم ويكون هذا العدد مكون من ستة أرقام معنوية والرقم صفر هو رقم الشك ..... وهكذا.

ويحتوي كتاب "مسائل وحلول على العديد من الأمثلة وطريقة شرح إيجاد الأرقام المعنوية للأعداد المجموعة أو المطروحة أو المضروبة أو المقسومة.

وقاعدة معرفة الأرقام المعنوية لناتج الجمع والطرح يجب أن تساوي نفس الأرقام العشرية الأقل التي تحتوي أحدي الأعداد المراد جمعها أو طرحها.

مثال: (أ) قم بجمع العدد 24.82 مل و 12.6 مل .

(ب) وطرح 35.3462 من 43.69.

الحل : (أ) 24.82 + 12.6 = 37.42 وهنا يتم إهمال رقم الشك 2 ليصبح ناتج الجمع 37.4 يحتوي على ثلاثة أرقام عشرية (ويظهر العدد في الآلة الحاسبة 37.42 .

(ب) 43.69–35.3732 = 8.3168 ويتم تقريب هذا الناتج بشكل أن يحتوي على رقمين عشريين فقط مثل العدد الذي يحتوي على أقل أرقام عشرية ضمن الرقمين المطروحين، أي يصبح الناتج 8.32 بعد إهمال الرقمين 6 و 8 مع إجراء عملية التقريب ليصبح الناتج يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط (ويظهر الناتج على الآلة الحاسبة 8.3168).

وقاعدة معرفة الأرقام المعنوية لناتج القسمة والضرب يجب أن تساوي نفس الأرقام المعنوية لأصغر عدد من الأعداد المراد ضربهاأو قسمتها.

مثال : أحسب مساحة أرض طولها 10.34 متر وعرضها 4.78 متر ؟

الحل : ينظر لوحدات الطول والعرض إذا كانت مختلفة يتم عمل تحويلات الوحدة. ثم يتم حساب المساحة كالتالي : المساحة = الطول بالمتر × العرض بالمتر = 10.34 م × 4.78 م = 49.4252 م2 ويتم تقريب ناتج الضرب بشكل أن يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط ليصبح 49.4 م2 وذلك بإهمال كل من الأرقام 2 و 5 و 2 دون التقريب لأن الرقم المهمل أقل من 5 . (ويظهر ناتج الضرب على الآلة الحاسبة 49.4252).

وننظر للمثال التالي وذلك لتوضيح الإستراتيجية المستعملة في حل المسائل بكتاب "مسائل وحلول واختيار من متعدد في أسس الكيمياء العامة" التي استعمل فيها طريقة معامل الوحدة Unit Factor Method أو تسمي بطريقة التحليل ألبعدي . Dimensional Analysis

مثال : احسب قيمة المقدار 2.39 ميل بوحدة الأنش مع حساب الأرقام المعنوية في الناتج.

الحل : لكي نصل لحل الصحيح يفضل تحويل وحدة الميل للعدد إلى وحدة القدم ثم لوحدة الأنش المطلوبة بالمثال. Mile = feet = inch وقيم التحويلات هي: 1 mile = 5280 feet

و 1 feet = 12 inch على ضوء هذه المعطيات يتم تصميم المعادلة الرياضية التي تحتوي على أعداد التحويلات مقرونة بوحداتها باستخدام المقص على النحو التالي:

1.00 mile 5280 feet

xfeet 2.39 mile

$$x = \frac{2.39\,mile \quad x \quad 5280\,feet}{1\,mile} = 126192\,feet$$

1.00feet 12 inch

x inch 126192 feet

$$x = \frac{126192\,feet \quad x \quad 12\,inch}{1\,feet} = 1514304\,inch$$

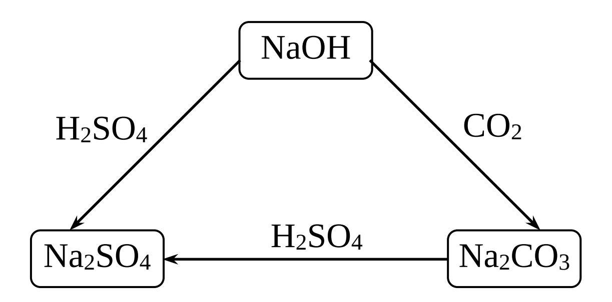
وهنا ننظر لتشطيب الوحدات بالمعادلتين السابقين فهذا يعتبر منطقي لأن الوحدة المتبقية هي المطلوبة، وهذا يزيد من التأكد على سلامة التطبيق الرياضي السليم لحل المثال. أما إذا قمنا بحل المثال بدون وضع الوحدات بالقرب من كل عدد فيوجد احتمال للخطأ وذلك لعدم توفر طريقةأو إستراتيجية للتأكد من سلامة وحدة ناتج المعادلة الرياضية. لذا يفضل إضافة الوحدة بجانب كل عدد بالمعادلات الرياضية ثم يلي ذلك تشطيبها حسب القواعد الرياضية المعمول بها والتأكد من الوحدة أو الوحدات المتبقية وهي التي تعتبر وحدة أو وحدات الناتج.

بما أن المقدار بالمثال يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فبالتالي يجب أن يتم تقريب الناتج ليحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط ليكون 106 x 1.51 (ويظهر على الآلة الحاسبة 1514304). أما أعداد التحويلات لا تأخذ بالاعتبار في تحدد العدد المحتوي على أقل أرقام معنوية بحكم أنها أعداد تحويل الوحدات ولكن يأخذ بالاعتبار العدد الناتج من القياسات العملية وفي هذا المثال هو الطول المحسوب بوحدة الميل ويحتوي على ثلاثة أرقام معنوية أي أن الناتج يجب أن يحتوي هو الآخر على ثلاثة أرقام معنوية. ونعلم أن أي العشرة المرفوعة بأس أي عدد لا تدرج ضمن الأرقام المعنوية بمعني أن الناتج 1514304 يحتوي على 7 أرقام معنوية ولكن يتم تقريبه للرقم 1510000 وهذا العدد كذلك يحتوي على 7 أرقام معنوية ، ولكي يحتوي على ثلاثة ويكون معبر عن نفس العدد يتم إظهاره كالتالي: 106 x 1.51 وهذا العدد يحتوي على ثلاثة أرقام معنوية فقط لأن لا يحسب الـ 10x ضمن الأرقام المعنوي 0أنظر كتاب "مسائل وحلول واختيار من متعدد....".

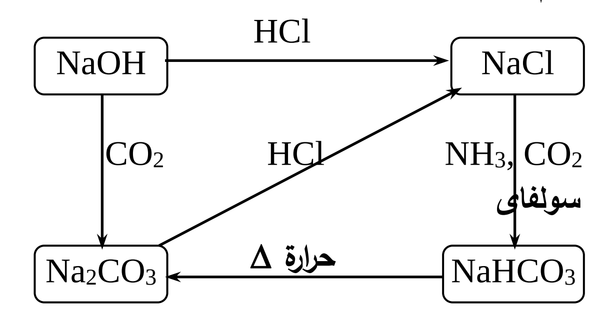
ويحتوي كتاب "مسائل وحلول ....." على القواعد التي تستخدم رفي التعرف على الأرقام المعنوية ويحتوي الكتاب كذلك على العديد من المسائل الخاصة بحساب النسبة المئوية Percentage وقيم الكثافة والكثافة النوعية Specific gravity للمواد السائلة وقياس المحتوي الحراري وإيجاد قيم درجات الحرارة بوحدة الكلفن.

10.1 المنظومة المعملية :

يمكن تمثيل التفاعلات الكيميائية على هيئة تفاعلات منظومية بدلا من التفاعلات الخطية وذلك برسم منظومة العاقة بين كل من هيدروكسيد الصوديوم - كربونات الصوديوم - كبريتات الصوديوم.



وكذلك بين كل من : بيكربونات صوديوم - كربونات صوديوم - كلوريد صوديوم - هيدروكسيد صوديوم.

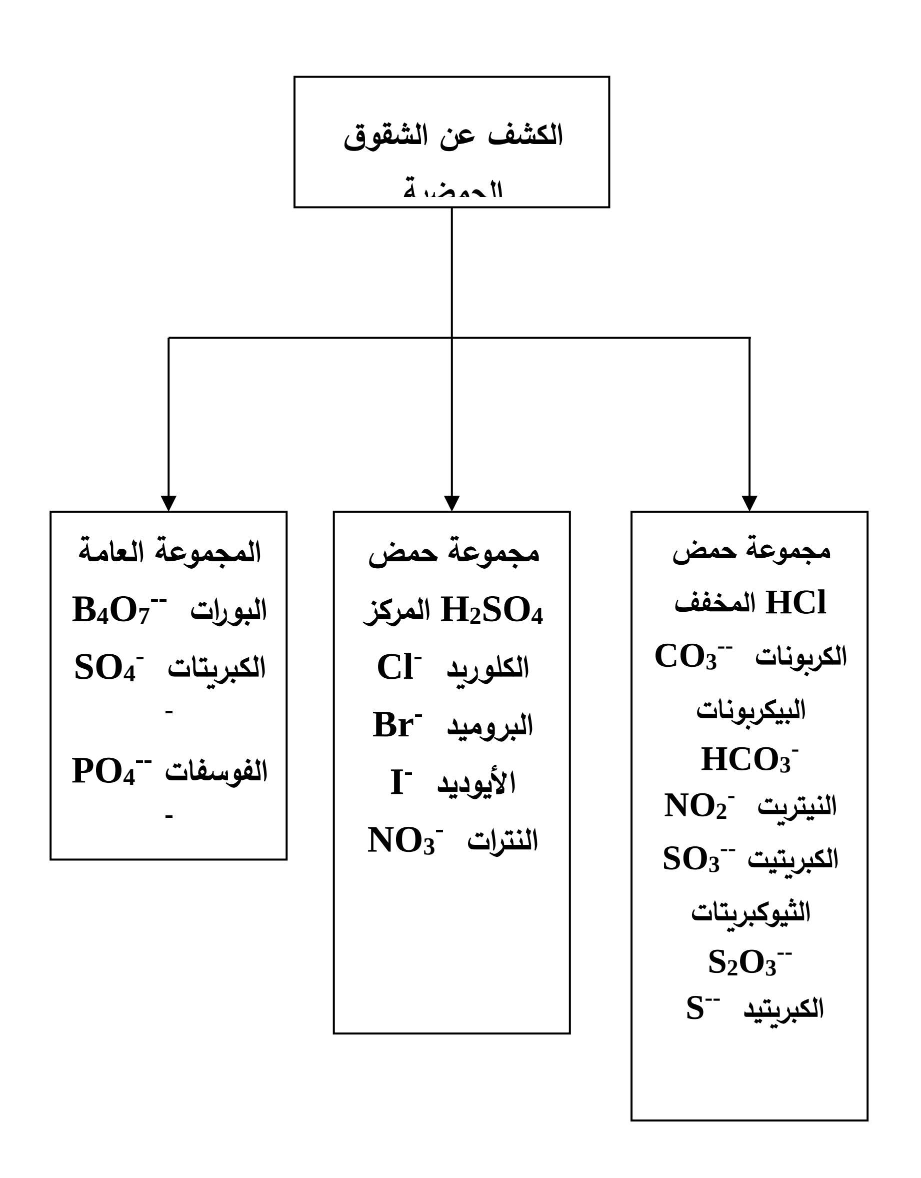


فنلاحظ في المنظومتين السابقة أننا تمكنا من الاستفادة من خواص بعض الأحماض والقواعد والأملاح في إجراء عدة تفاعلات استبدالية منظومية ، يمكن تطبيقها عملياً بالمعمل الكيميائي باستخدام المعمل الميكروكيميائي المتنقل الخاص ببرنامج الكيمياء الخضراء.

والدارس لمادة مبادئ الكيمياء العامة سيقوم بأجراء الكشف عن الشقوق الحامضة والشقوق القاعدية في الأملاح . ذلك بإجراء تفاعلات كيميائية لتلك الأملاح مع العديد من الكواشف ليستطيع التعرف على الشق الحمضي بالملح ثم الشق القاعدي بنفس الملح لكي يتعرف على الملح الذي يرغب معرفة هويته. والمنظومات التالية توضح كيفية الكشف عن الشقوق الحمضية في أملاحها كالتالي:

منظومات الكشف عن الشقوق الحمضية

تتعلق بثلاثة منظومات لثلاثة مجموعات هي :


الكشف عن الشقوق الحمضية
مجموعة حمض HCl المخفف
الكربونات CO_3^{--}
البيكربونات HCO_3^{-}
النيتريت NO_2^{-}
الكبريتيت SO_3^{--}
الثيوكبريتات $S_2O_3^{--}$
الكبريتيد S^{--}
مجموعة حمض H_2SO_4 المركز
الكلوريد Cl^{-}
البروميد Br^{-}
الأيوديد I^{-}
النترات NO_3^{-}
المجموعة العامة
البورات $B_4O_7^{--}$
الكبريتات SO_4^{--}
الفوسفات PO_4^{---}

الفصل السادس عشر

الكيمياء النووية تعريفها وأستخدمها

تعتبر الكيمياء النووية من أحد أهم فروع الكيمياء وأيضا من العلوم الحديثة فاتجاه العالم الآن الى الطاقة النووية يعطي للكيمياء النووية مزيدا من الأهمية ومن المعروف أن التفاعل النووي يحدث بطريقتين إما أن تكون بانقسام النواة أوباندماج نواتين مع بعضهما وكلا الطريقتين تنتج طاقة هاااائلة جدا ولكن طريقة انقسام النواة تنتج طاقة أكبر من الطريقة الثانية إبمعنى التفاعل النووي ببساطة هو تحوّل جزء صغير من المادة الى طاقة هائله جدا فلو حوّلنا 7جرامات من اليورانيوم الى طاقة لاستطاعت هذه الطاقة أن تسيّر أكبر ناقلة نفط في العالم حول الأرض سبع مرات.

كما أن تحوّل جراmواحد من أي عنصر الى طاقة لعادلت هذه الطاقة ما ينتجه حرق 1000 كيلو جراممن الفحم من طاقة . ولذلك لا عجب أن تستخدم الصواريخ المنطلقة الى الفضاءالوقود النووي.

يهتم الكيميائيون كثيراً بالتفاعلات الكيميائية Chemical reactions والتي تشمل في الغالب انتقال الإلكترونات من مادةلأخرى أو من عنصر لآخر ، ويولون اهتماماً أقل بالتفاعلات النووية Nuclear reactions والتي تشرك فيها الذرة نواتها في التفاعل.

إلا أن الآونه الأخيره شهدت اهتماماً أكبر من قبلهم بالتفاعلات النووية نظراً لاستخدامها في كثير من المجالات كاستخدامالطاقةالهائلة الناتجة عن التفاعلات النووية في توليد الطاقة الكهربائية ، وفيتسيير الغواصات والسفن والمركبات الفضائية، واستخدام العناصر المشعة في وخصوصاً في علاج مرض السرطان ، واستخدام النظائر المشعة في تقدير أعمارالصخور والأحافير ، واستخدامها أيضاً في تحديد آلية التفاعلات الكيميائية ، وغيرها الكثير من المجالات.

وعلى الرغم من تلك الاستخدامات الرائعة للتفاعلات النووية ، إلا أن لها وجهاً آخر أسود ، يسيء به دائماً لسمعة التفاعلات النووية وهي بالتأكيد الأسلحة النووية والتي راح ضحيتها الآف الضحايا في هيروشيما وناغازاكي، ولا يزال للآن يعاني أهلها جراء ذلك .

تعال معي الآن لنتعرف على كيفية حدوث التفاعل النووي ، ومصدر الطاقة الهائل فيه، وكيف يمكن استغلالها في الوجهين السلمي والعسكري وغيرها من الموضوعات.

التفاعل النوويNuclear reaction :

تعودنا في دروس الكيمياء أن نتعامل مع التفاعل الكيميائي.

ولكن ماذا عن التفاعل النووي وبماذا يختلف عن التفاعل الكيميائي ؟

التفاعل الكيميائي هو إعادة ترتيب للذرات دون المساس بصفاتها ، ويتضمن تكسير روابط كيميائية وتكوين أخرى جديدة ، كما ويتضمن التفاعل الكيميائي في الغالب انتقال إلكترونات بين المواد المتفاعلة دون أن يحدث تغير على النواة ، ودونأن تتكون ذرات جديدة.

لاحظ ذلك من خلال تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين لتكوين الماء:

لاحظ أن التفاعل الكيميائي السابق لم ينتج عناصر جديدة ، فعنصري الهيدروجين والأكسجين الموجودين على يسار التفاعل بقيا موجودين على يمين التفاعل ولكن الاختلاف بين المتفاعلات والنواتج هو تكسر الرابطة بين ذرتي الهيدروجين وتكسر الرابطة بين ذرتي الأكسجين ، وتكونت روابط جديدة بين ذرات الهيدروجينوالأكسجين ، ويتضمن التفاعل الكيميائي طاقة قليلة.

أما التفاعل النووي فيتضمن تغيراً في نواة الذرة ، وينتج عنه تكون عناصر جديدة ، كما تنتج عنه كمية عالية جداً من الطاقة.

لاحظ ذلك من خلال التفاعل النووي التالي:

لاحظأن التفاعل السابق قد تضمن تحول عنصر الراديوم (Ra) إلى عنصر جديد هوالرادون (Rn) ، وظهر مع النواتج عنصر ثان هو الهيليوم(He) .

النظائرIsotopes

تختلف العناصر فيما بينها في العدد الذري (عدد البروتونات) إلا أن هنالك عناصر تتشابه في العدد الذري وتختلف فيما بينها في العدد الكتلي وتعرف هذه العناصر بالنظائر.

تعني كلمة نظير (المكان نفسه) أي أن لها نفس المكان في الجدول الدوري ، إذ أنها لا تختلف فيما بينها في العدد الذري.

وعادةً ما يتم التعبيرعن النظائر بدلالة كتلها الذرية ، لأن أعدادها الذرية ثابتة.

مثال 1:

للهيدروجين (العدد الذري للهيدروجين = 1) ثلاثة نظائر مشهورة، تشترك جميعها فياحتوائها على نفس العدد من البروتونات (العدد الذري) . وتختلف فيما بينهافي عدد النيوترونات (العدد الكتلي).

يسمى كل نظير نسبة إلى عدده الكتلي:

يسمى النظير الأول للهيدروجين (هيدروجين - 1)

يسمى النظير الثاني للهيدروجين (هيدروجين - 2) أو الديوتيريوم.

يسمى النظير الثالث للهيدروجين (هيدروجين - 3) أو التريتيوم.

نظائر الهيدروجين

ظاهرة النشاط الإشعاعيRadioactivity

هنري بيكريل 1908 - 1852م اكتشاف ظاهرة النشاط الإشعاعي في الأول من مارس (آذار) عام 1896 كان العالم الفرنسي هنري بيكريل يدرس خصائص بعض المعادن ، وكان مهتماً بالتحديد بدراسة قابليتها على عكس الضوء المرئي عند تعرضها لضوء الشمس ، ومن بين تلك المعادن عينة من خام اليورانيوم.

وبمحض الصدفة لاحظ بيكريل انبعاث أشعة غير مرئية من خام اليورانيوم دون أن يتعرض لأشعة الشمس ، وقد أثرت هذه الأشعة بشكل غير متوقع على فلم فوتوغرافي بنفس الطريقة التي يؤثر فيها الضوء المرئي على الفلم الفوتوغرافي.

أما الصدفة التي أدت إلى هذا الكشف فقد كانت عندما تعرض فلم فوتوغرافي موضوع في أحد أدراج مكتب بيكريل للأشعة غير المرئية الناتجة عن أحد أملاح اليورانيوم الموضوع صدفة في الدرج نفسه ، وعند تظهير الفلم بعد أربعة أيام لاحظ ظهور صورة مفتاح على الفلم ، وقد كان المفتاح موضوع أصلاً على صفيحة الفلم الفوتوغرافي.

الفلم بعد أن قام بيكريل بتظهيره:

سميت ظاهرة إطلاق العناصر لأشعة غير مرئية بظاهرة النشاط الإشعاعي.

تعرف اليوم ظاهرة النشاط الشعاعي بأنها ظاهرة الانبعاث التلقائي للدقائق أو الطاقة من أنوية الذرات المشعة.

وقد قاد اكتشاف بيكوريل إلى بدايات النظرية الذرية الحديثة ، وإلى اكتشاف عناصر جديدة.

العناصر المشعةRadioactive Element :

اكتشاف الراديوم:

ماري كوري:

1934 -1867اهتم كل من بيير كوري Pierre Curie وزوجته ماري كوري Marie Curieبدراسة خصائص اليورانيوم وخاماته، وقد تبين لهما أن جميع خامات اليورانيومتظهر نشاطاً إشعاعياً متوسطاً باستثناء أحد الخامات والمعروف بإسم خامالبتشبلند المستخرج من بوهيميا،وقد أظهر هذا الخام نشاطاً إشعاعياً يفوق الخامات الأخرى بأربع مرات.

بيير كوري:

1906 -1859في عام 1898اكتشف الزوجين كوري عنصرين مشعين جديدين في خام البتشبلند أسموهما البلوتونيوم والراديوم ، ووجودهما في الخام هو سبب زيادة النشاط الإشعاعي للخام.

عزل الزوجين مليغرامات قليلة من كلوريد الراديومRaCl2 ، وقد تطلبت عملية عزل تلك الكمية الضئيلة أكثر من 10.000 عملية بلورة وإعادة بلورة.

وللراديوم نشاط إشعاعي يزيد عن النشاط الإشعاعي لليورانيومبنحو 1.000.000 مرة ، ولم يتسنى لمدام كوري عزل عنصر الراديوم بشكل نقي إلاعام 1910 . استحق الزوجين كوري جائزة نوبل في الفيزياء بالمشاركة معبيكريل عام 1903 لدورهما في النشاط الإشعاعي.

مصدر الراديوم:

يوجد الراديوم في خامات اليورانيوم بنسبة لا تزيد عن جزء إلى 3.000.000 جزء مناليورانيوم ، وتتطلب عملية استخلاصه جهداً مضنياً ، وتستخرج خاماته منأوروبا وأفريقيا وشمال كندا.

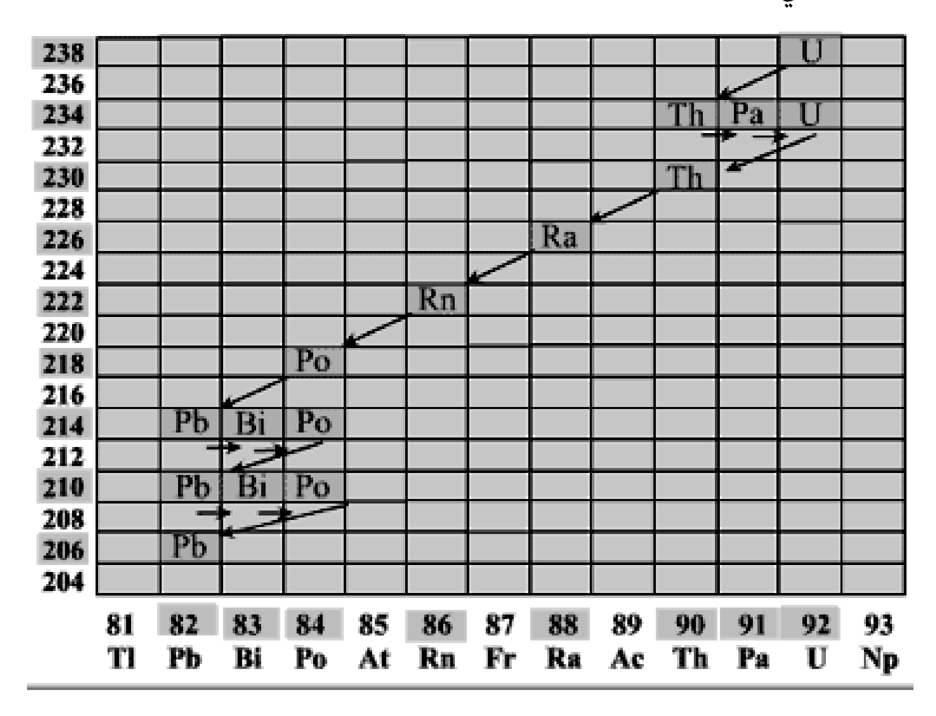
يوجد الراديوم في خاماته على شكل كلوريد وبروميد وكربونات الراديوم ، وهو مشع بشكله الحر أو على شكل مركبات.

سلاسل النشاط الإشعاعيRadioactive Series

جميع العناصر المشعة تنتمي إلى واحدة من ثلاث سلاسل تسمى كل واحدة منها سلسلة النشاط الإشعاعي ، تبدأ السلسلة الأولى بنظير اليورانيوم (238) ، والثانية بنظير اليورانيوم (235) ، بينما تبدأ الثالثة بنظير الثوريوم (232) ، وتوضح هذه السلاسل مراحل تحلل العنصر المشع.

الشكل الآتي يوضح سلسلة تحلل اليورانيوم (238) إلى رصاص (206).

العدد الكتلي



العدد الذري

سلسلة تحلل اليورانيوم (238) الى رصاص (206):

طاقة الربط النوويBinding Energy

تتكون نواة الهيليوم من بروتونين ونيوترونين ، ويمكن القول بأن:

تبلغ كتلة نواة الهيليوم 4.0015 وحدة كتلة ذرية.

تبلغ كتلة البروتون 1.0073 وحدة كتلة ذرية.

تبلغ كتلة النيوترون 1.0087 وحدة كتلة ذرية.

وبما أن نواة الهيليوم تتألف من بروتونين ونيوترونين، لذا يمكن حساب كتلة نواة الهيليوم على النحو التالي:

كتلة بروتونين = 2 × 1.0073 كتلة نيوترونين = 2 × 1.0087

كتلة بروتونين = 2.0146 كتلة نيوترونين = 2.0174

مجموع كتل البروتونات والنيوترونات = 2.0146 + 2.0174

4.0320 =وحدة كتلة ذرية

وبمقارنة كتلة الهيليوم الفعلية بمجموع كتل مكونات نواتها يلاحظ أن هنالك فرقاً في الكتلة:

يبلغ الفرق في الكتلة بين نواة الهيليوم الفعلية ومجموع مكوناتها 0.0305 وحدةكتلة ذرية ، ويتول هذا الفرق في الكتلة طبقاً لمعادلة أينشتاين ط = ك س2إلى طاقة ، تتحرر عندما تتكون نواة الهيليوم وتدعى هذه الطاقة بطاقة الربطالنووي.

طاقة الربط النووي : الطاقة المتحررة عند تكون أنوية الذرات من اتحاد مكوناتها.

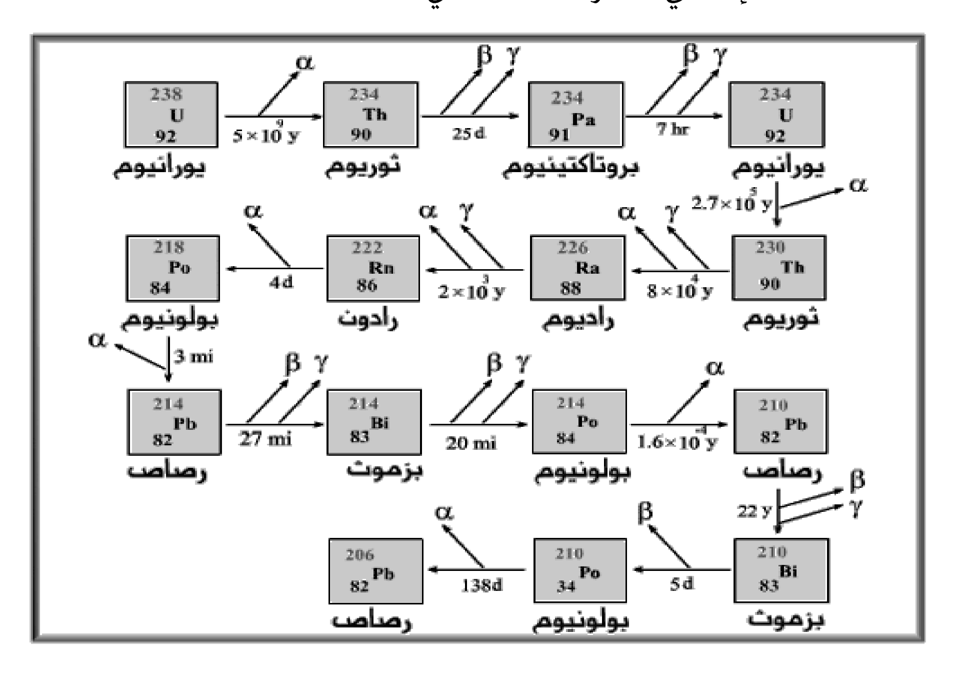
سرعة التحلل الإشعاعيRate of Radioactive Decay

تتحلل أنوية العناصر غير المستقرة بسرعات مختلفة ، فبعضها يحتاج لملايين السنين لكي يتحلل ، والبعض الآخر بحاجة لثوان لفعل ذلك.

تسمى الفترة الزمنية اللازمة لتحويل كتلة معينة من العنصر غير المستقر إلى نصفتلك الكتلة بعمر النصف (half – life) ويرمز لها بالرمز. (t 1/2)

ولكل نظير غير مستقر عمر نصف محدد خاص به ، فعلى سبيل المثال يبلغ عمر النصف للبزموث (214) (20) دقيقة (t 1/2 = 20 mi)، وهذا يعني أنه لو بدأنا بـ (10) غرام من البزموث ،سيبقى (5) غرام منه بعد مرور (20) دقيقة ، ونحتاج لـ (20) دقيقة أخرىلتحويل الـ (5) غرام من البزموث إلى (2.5) غرام ... وهكذا.

ولملاحظة سرعة كل خطوة والدقائق والأشعة التي تنتج من كل خطوة من خطوات سلسلة النشاط الإشعاعي ، انظر للمخطط التالي:



الزمن المعطى بين الخطوات يمثل فترة نصف العمر:

s : ثانية i : دقيقة d : يوم m : شهر Y : سنة أنواع التفاعلات

النوويةTypes of Nuclear Reactions

يمكن تقسيم التفاعلات النووية الى أربعة أقسام وهي:

التحلل النووي التلقائي. Radioactive decomposition

التفاعل النووي غير التلقائي. Nuclear disintegration

الانشطار النووي. Nuclear fission

الاندماج النووي. Nuclear fusion

.التحلل النووي التلقائي

تتحلل أنوية العناصر الثقيلة غير المستقرة تلقائياً إلى أنوية أخف وأكثر استقراراً ، ويصدر عنها دقائق ألفا أو بيتا أو أشعة عاما.

أمثلة:

تحول نظير اليورانيوم تلقائياً إلى نظير الثوريوم وانطلاق دقيقة ألفا .

تحول نظير الثوريوم تلقائياً إلى نظير البروتاكتينيوم وانطلاق دقيقة بيتا.

المفاعلات النووية Nuclear Reactors

المفاعل النووي جهاز يستخدم للتحكم بالتفاعل النووي المتسلسل ويستخدم للحصول على الطاقة ولتحضير النظائر لعناصر جديدة.

أجزاء المفاعل النووي:

يتألف المفاعل النووي من الأجزاء الرئيسة التالية:

أولاً : الوقود النووي:

ويستخدم اليورانيوم الطبيعي في أغلب الأحيان كوقود في المفاعلات النووية على شكل اسطوانت صغيرة ، وفي بعض المفاعلات يستخدم اليورانيوم الطبيعي الغنيباليورانيم – 235 ، ويتم الحصول على الطاقة بانشطار اليورانيوم – 235 أوانشطار البلوتونيوم الناتج من اليورانيوم – 238 في اليورانيوم الطبيعي ، ويوضع الوقود النووي في حيز يسمى قلب المفاعل النووي.

ثانياً : المهديء:

وهي المواد التي تعمل على إبطاء النيوترونات السريعة ، وتكون عادة من الغرافيت، ويمكن استخدام الماء العادي أو الماء الثقيل كمهديء.

ثالثاً : قضبان التحكم:

وتتألف من قضبان من البورون أو الكادميوم أو الكوبالت ، لقابليتها على امتصاص النيوترونات ، وبذلك يمكن التحكم بسير التفاعل.

يتم التحكم بشدة التفاعل النووي عن طريق قضبان التحكم ، فعندما نرغب بتقليل سرعة الانشطار النووي يتم انزال قضبان التحكم بهدف امتصاص النيوترونات فتقل سرعة التفاعل ، وترفع القضبان عندما نرغب بزيادة سرعة التفاعل.

فصل نظائر اليورانيوم:

تعتمد شدة التفاعل النووي المتسلسل على نسبة اليورانيوم – 235 في الوقود النووي ، فكلما زادت نسبته كانت كمية الطاقة الناتجة أعلى ، ومن هنا تكمن الحاجة لفصل نظائر اليورانيوم عن بعضها للحصول على يورانيوم – 235 أنقى.

ومن الصعب فصل نظائر اليورانيوم عن بعضها بطرق كيميائية لأن نظائر العنصرالواحد متشابهه في السلوك الكيميائي ، إلا أن اختلاف النظائر في السلوك الفيزيائي يسهل علينا فصلها عن بعضها ، فالنظيرين يورانيوم – 235 ، ويورانيوم – 238 يختلفان عن بعضهما في الكتلة.

العلماء الذين عملوا على صناعة القنبلة النووية اكتشفوا العديد من الطرق لفصل نظائر اليورانيوم ، واحدى تلك الطرق طريقة الإنتشار الغازي والتي تعتمد على الاختلاف البسيطفي الانتشار خلال غشاء شبه منفذ بين سادس فلوريد اليورانيوم – 235 i92U235F6 وسادس فلوريد اليورانيوم – 238 i92U238F6 مما يؤدي إلى اتخاذ كلمنهما مسارين مختلفين عند التأثير عليهما بمجال كهرمغناطيسي مما يؤدي إلى فصلهما.

تطبيقات التفاعلات النوويةApplications of Nuclear Reactions

أولاً : توليد الطاقة الكهربائية

المفاعل النووي:

تمثل التفاعلات النووية مصدراً مهماً للطاقة ، ففي الولايات المتحدة الأمريكية ، فمثلاً تشكل الطاقة الكهربائية التي يتم الحصول عليها منالطاقة النووية 20% من مجمل الطاقة الكهربائية في البلاد.

التأثير الحيوي الإشعاعي:

تتعرض أجسامنا بشكل يومي للأشعة من مصدريها الطبيعي والصناعي ، فعلى سبيل المثال تتعرض أجسامنا للأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية والأشعة المرئية الصادرة عن الشمس وأمواج الراديو والتلفزيون الصادرة عن محطات البث الإذاعي والتلفزيوني والأشعة السينية (أشعة X) الصادرة عن الإجراءات الطبية المختلفة ، كما أن أجسامنا تتعرض لأشعة مصدرها التربة ، وجميع هذه المصادروغيرها من مصادر الإشعاع تصدر طاقة تؤثر في خصائص المادة المستلمة لتلك الإشعاعات.

وعندما تمتص المادة الإشعاع تؤدي طاقتها إلى تهييج أو تأيين المادة. يحدث التهيج عند انتقال الإلكترونات إلى مستوى طاقة أعلى أو عند زيادة حركة الجزيئات أو ارغامه على التحرك أو الدوران أو الاهتزاز ، أما التأين فيحدث عندما تعمل طاقة الإشعاع على إزالة الكترون من الذرات أو الجزيئات. وبشكلعام تسمى الأشعة التي تعمل على تأيين الذراتأو الجزيئات بالأشعة المؤينة Ionizing radiation ، وهي من أكثر أنواع الأشعة تأثيراً على الأنظمةالحيوية كأنسجة جسم الإنسان فتعمل على تأيينها.

معظم الأنسجة الحيةتحتوي على 70% ماء بالكتلة ، وعند تعرضها للإشعاع فإن الماء فيها يتأين ،ومن الشائع تعريف الأشعة المؤينة على أنها الأشعة التي تؤين الماء ، وتتطلبهذه العملية 1216 كيلوجول/مول على الأقل لعمل ذلك ، ومنها ألفا وبيتاوغاما والأشعة السينية والأشعة فوق البنفسجية.

مشروع مانهاتن Manhattan Project :

في عام 1934 اكتشف عالم ألماني أن انشطار ذرة اليورانيوم يحدث بسرعة، ويولدكمية هائلة من الطاقة ، ويمكن أن يحدث إنفجاراً هائلاً . أخذ الألمان بتطوير هذه الفكرة والإستفادة منها في تصنيع القنبلة النووية ، لم يسترعذلك اهتمام أحد إلى أن قامت المانيا بإيقاف تصدير اليورانيوم من مناجم تشيكوسلوفاكيا المحتلة من قبل الألمان.

في الثاني من آب أغسطس 1939، وقبل بدء الحرب العالمية الثانية، قام البرت اينشتاين Albert Einsteinبكتابة رسالة إلى الرئيس الأمريكي فرانكلين روزفلت Franklin D Roosevelt .واصفاً فيها الطاقة الهائلة التي تنتج عن الإنشطار النووي ، ومعبراً فيها وزملاءه عن قلقهم الشديد من إمكانية تحويل المانيا النازية للإنشطار النووي إلى قنبلة نووية.

اينشتاين عالم الماني المولد ، يهودي الديانة ، تركأوروبا قبل استلام هتلر للسلطة في المانيا ، عارض اينشتاين استغلال الطاقة النووية لتصنيع الأسلحة، وكان يخشى على العالم من امتلاك المانيا لهذه التقنية قبل الولايات المتحدة الأمريكية.

عقد قادة الجيشالأمريكي العزم على امتلاك هذه التقنية مهما كلف الأمر، فأخذوا يبحثون عنبناء يصلح كمختبر لإنتاج القنبلة النووية ، بحيث يبعد الموقع (200) ميل علىالأقل عن الحدود البحرية والدولية ، ويجب أن يبعد كثيراً عن التجمعات السكانية ، لأن أي خطأ قد يكلفهم الكثير من الخسائر البشرية.

استقررأيهم على مدرسة للأولاد في أرض صحراوية في ولاية نيومكسيكو في منطقة تعرف بإسم Jornada del Muerto وتعني رحلة إلى الموت، وتم تعيين روبرتأوبنهايمر على رأس فريق من العلماء في مشروع عرف بإسم مشروع مانهاتن السري Manhattan Project .وأخرجت بذلك الى الوجود أول قنبلة نووية أسقطت علىاليابان في السادس من أب / أغسطس عام 1945.

الفصل السابع عشر

الكيمياء النووية وفروعها

الكيمياء الاشعاعية Radiochemistry:

وهي فرع من فروع العلوم النووية التي تشمل الفيزياء النووية والتكنلوجيا النووية والكيمياء النووية والكيمياء الاشعاعية وتتداخل الكيمياء النووية مع الكيمياء الاشعاعية في مواضيعهما حيث تهتمان بدراسة العناصر المشعة وعمليات الانحلال الاشعاعي ونتائجه وتدرسان كيفية الوقايه من الاشعاع ووسائل الكشف عنه كما تدرسان كيفية استخدام هذا الاشعاع للاغراض الحياتيه المختلفه (الطبيه والزراعيه والصناعيه والغذائيه والاستكشافيه) كما تهتم بدراسة نوى الذرات ومكوناتها والعلاقه فيما بينها والطاقه المتحرره منها وتدرس التفاعلات النوويه التي تحدث نتيجة قصف النوى باشعاع معين وتدرس استخدام الطاقه النوويه لانتاج الكهرباء .

الدقائق النووية الاساسيه Principle Nuclear Particales :

يوجد في النواة دقائق عديده وصلت المعروفه منها 150 دقيقه ولا يعرف عنها إلا الشئ القليل ويمكن تصنيفها حسب كتلتها إلى :

الدقائق الخفيفه leptons : وهي الالكترون والنيترينو الذي يرمز له **υ** كتلته صفر وشحنته صفر لذلك فهو جسيم طاقي.

الدقائق المتوسطه mesons : وتتراوح كتلتها من 280 – 1000 مره اكبر من كتلة الالكترون ونها البيوتونات–π 0 , π + , π والكاوونات K

الدقائق الثقيله baryons : ومنها البروتونات والنيوترونات.

القوى النووية Nuclear Forces :

تعتبر هذه القوى اشد القوى وتظهر كقوى جذب بين مكونات النواة مثلا n-n , p-n , p-p

أن هذه القوى قصيرة المدى حيث لايتجاوز مداها 12-10 سم أي بحدود نصف قطر النواة , ان القوى النوويه تسببها جسيمات صغيره تسمى الميزونات وهذه الجسيمات موجوده في الطبيعه وان التجاذب بين النويات يحصل بواسطة تيار مستمر من الميزونات بين النويدتين .

الاصناف النووية Nuclear Species :

وهي عناصرلها عدد معين من البروتونات وعدد معين من النيوترونات أي عدد كتله معين واصطلح ان يكتب عدد الكتله على الجهه العليا اليسرى من رمز العنصر وقد يكتب العدد الذري اسفله مثال ذلك :

$^{59}_{27}Co$, $^{60}_{27}Co$, $^{4}_{2}He$, $^{238}_{92}U$

تقسم الاصناف النوويه الى أربعة أصناف وهي :

النظائر Isotops : وهي الاصناف النوويه التي تتساوى في اعدادها الذريه Z وتختلف في اعدادها الكتليه A أي انها تحتوي على اعداد مختلفه من النيوترونات n مثال على ذلك نظيري الكوبالت اعلاه وتقسم النظائر حسب نشاطها الاشعاعي الى :

A : النظائر المستقره : وهي النظائر غير المشعه حيث ان نويداتها ثابته حيث على الاغلب تحتوي على عدد زوجي من البروتونات والنيوترونات . توجد حوالي 275 نواة مختلفه لاتظهر نشاطا اشعاعيا منها 60 % تمتلك عدد زوجي من n و p ومنها 40% تمتلك عدد زوجي من n وفردي من p أو العكس وتوجد فقط ستة نوى مستقره تمتلك عدد فردي من n وعدد فردي من p وهي : $^{2}_{1}H$, $^{6}_{3}Li$, $^{10}_{5}B$, $^{14}_{7}N$, $^{50}_{23}V$, $^{180}_{73}Ta$

B : النظائر غير المستقره : وهذه النظائر مشعه حيث ان نويداتها غير مستقره تتحول الى نويدات مستقره وذلك ببعثها اشعاعات مختلفه ناتجه عن تفاعلات نوويه فيما بين النويدات النوويه وهذه العمليه تسمى بالنشاط الاشعاعي واغلبها تحتوي علىاعداد منفرده من البروتونات والنيوترونات .

Isobars : وهي النويدات التي تحتوي على اعداد ذريه مختلفه واعداد كتله متساويه

مثل : $^{130}_{56}Ba$, $^{130}_{54}Xe$, $^{130}_{52}Te$

Isotons : وهي النويدات التي تحتوي على اعداد متساويه من النيوترونات واعداد كتله مختلفه مثل :

$^{32}_{16}S$, $^{31}_{15}p$, $^{30}_{14}Si$

Isomers : وهي نويدات لها نفس العدد الذري والعدد الكتلي ولكنهما يختلفان بالخصائص الاشعاعيه كشكل الانحلال وطاقته وعمر النصف وغالبا مايكون احدهما مشع والآخر مستقر مثلا : ^{60m}Co , ^{60g}Co حيث يرمز للنويده المستقره g وتعني ground state وللنويده المشعه m وتعني metastable

التفاعل النووي والتفاعل الكيمياوي:

التفاعل النووي	التفاعل الكيمياوي
ذرات عنصر واحد معين تتحول الى ذرات عنصر آخر.	ماده واحده تتحول الى ماده أخرى ولكن لاتتغير هوية الذرات.
البروتونات والنيوترونات ودقائق اخرى تشارك في التفاعل, في حين ان الالكترونات المداريه نادرا ماتشترك في التفاعل.	الالكترونات المداريه هي التي تشترك في التفاعل حيث تتكسر اواصر وتتكون اواصر غيرها وان الدقائق النوويه لاتشترك في التفاعل.
التفاعل يصاحبه تغير كبير في الطاقه وتغيرات ممكن حسابها في الكتله.	التفاعل يصاحبه تغير طفيف في الطاقه بدون تغير في الكتله.
سرعة التفاعل تتاثر بعدد النوى ولاتتاثربدرجة الحراره أو العوامل المساعده او نوع المركب المتواجد فيه العنصر المشع.	سرعة التفاعل تتأثر بدرجة الحراره والتركيز والعوامل المساعده ونوع المركب المتواجد فيه العنصر.

الاشعاع :

ماهو الاشعاع ؟ الاشعاع من وجهة النظر الفيزياويه هو حاله فيزياويه تتواجد فيها أمواج كهرومغناطيسيه أو جسيمات تمتلك صفه موجيه لها طاقه معينه في بداية تكونه وطاقه أخرى في نهاية تكونه وينتهي الاشعاع عندما تصبح طاقته صفر.

تصنيف الاشعاع :

1- الاشعاع الموجي :

A: الاشعاع المؤين : مثل اشعة γ واشعة X

B: الاشعاع غير المؤين : مثل الضوء العادي (المرئي) .Visb , الاشعه الفوق بنفسجيه .U.V , الاشعه تحت الحمراء .I.R , الليزر

2- الاشعاع الجسيمي (كله مؤين) :

A : جسيمات مشحونه : مثل α, β , p

B: جسيمات غير مشحونه :مثل n

تعتمد قابلية الاشعاع على التأين على مقدار طاقته والتي تحدد بالمقدار $h\upsilon$ التأين : هو عملية ازاحة احد الكترونات الذره وينتج عنها مايعرف بالزوج الآيوني (ion pair) وفي التفاعلات النوويه يحصل نوعين من التاين.

التأين المباشر : وهو تكوين الازواج الآيونيه مباشرة عند قصف الذره بدقيقه مشحونه لها طاقهكافيه لاحداث عملية التأين او تقصف بفوتونات ذات طاقه عاليه كافيه لاحداث عملية التأين.

التأين غير المباشر : وهو تكوين الازواج الآيونيه بصوره غير مباشره ويحدث عند قصف الذره بجسيمات غير مشحونه مثل النيوترونات حيث تتولد نتيجة ذلك جسيمات مشحونه تقوم بانجاز عملية التأين.

ملاحظه : الاشعه التي طاقتها تتراوح مابين 100 – 1000 الكترون فولت تعتبر اشعه مؤينه.

حساب طاقة الاشعه:

تحسب طاقة الاشعه بوحدات الجول أوالالكترون فولت ووحدة ال ev في الكيمياء الاشعاعيه هي التي تستخدم .

ev : هو مقدار الطاقه المتحرره عند مرور شحنه مقدارها الكترون واحد بين نقطتين فرق الجهد بينهما فولت واحد أي ان.

الطاقه بوحدة ev = شحنة الالكترون * 1 فولت.

وبما ان الفولت هو الشغل المصروف لنقل وحدة الشحنه.

(الفولت = جول / كولوم)

$ev = 1.6 * 10^{-19}$ coul J / coul

$ev = 1.6 * 10^{-19}$ J

العلاقه بين الطاقه بوحدة ev والطول الموجي للاشعاع بوحدة الانكستروم

$E = h\upsilon = h c / \lambda$

$E = 6.63 * 10^{-34}$ J s * 3* 10^8 m s^{-1} / λ A^0

$1m = 1010\ A0$

$1ev = 1.6 * 10\text{-}19\ J$

$Eev = 12400 / \lambda(A0)$

الاشعاع الموجي : عباره عن امواج تتكون من مجالين متعامدين أحدهما كهربائي والاخر مغناطيسي وكلاهما عمودي على اتجاه سير الموجه ولهما طور واحد لذلك فالموجه تكون مستعرضه ذات ثلاثة ابعاد.

خواص الموجه الكهرومغناطيسيه:

سرعتها في الفراغ تساوي 3* 810 م / ثا.

المجالان الكهربائي والمغناطيسي الذان يكوناها عموديان على بعضهما ولهما طور واحد.

طاقة الموجه تتوزع بين المجالين بالتساوي.

تختلف الامواج الكهرومغناطيسيه فيما بينها نتيجة اختلافها بالطاقه.

يمكن ان تفقد الموجه طاقتها او تتحول طاقتها الى شكل اخر عند اصطدامها بالماده.

انواع الاشعه الموجيه:

الاشعه السينيه X-RAY :

يتراوح طولها الموجي 1 – 100 انكستروم وهي على نوعين :

الاشعه السينيه المميزه .

الاشعه السينيه ذات الطيف المستمر.

الاشعه السينيه المميزه :ان الميكانيكيه العامه لتوليدها تتضمن خلع الكترون من مدارات الذرة الداخليه يتبعه املاء الفجوه التي تركها بالكترون من مدار اعلى واثناء عملية الانتقال لهذا الالكترون يبعث اشعه سينيه ممزه تميز كلا من المدار والذره الباعثه .

طرق توليد الاشعه السينيه المميزه:

التأثير الكهروضوئي : حيث يتم قصف ذره معينه بأشعة كاما او أشعة اكس المتفلوره ونتيجه لهذا القصف تحدث الميكانيكيه اعلاه .

قصف الذره بأشعه جسيميه ذات طاقه عاليه مثل سيل من الالكترونات او البروتونات اودقائق الفا تؤدي الى حدوث الميكانيكيه اعلاه

اثناء عملية التحول الداخلي حيث تحدث هذه العمليه للنويدات التي تشع اشعة كاما حيث ان هذه الاشعه عند امتصاصها من قبل احد الالكترونات المداريه القريبه من النواة فسوف يقذف هذا الالكترون وتحدث الميكانيكيه اعلاه.

الأسر الالكتروني : حيث تأسر نواة عنصر معين احد الكتروني الغلاف K القريب منها وتحدث الميكانيكيه اعلاه.

الاشعه السينيه ذات الطيف المستمر : تسمى هذه الاشعه البرمشتالنك وهي كلمه المانيه تعني الكبح أو الابطاء للاشعه . فعند مرور الالكترونات المعجله في المجال الكهربائي للنواة الهدف تبدأ بالتباطؤ السريع نتيجه لتنافرها مع الكترونات الذره الهدف وهذا التنافر يؤدي الى انحراف مسارها, التباطؤ والانحراف يؤدي الى فقدان هذه الالكترونات جزء من طاقتها والتي يظهر على شكل اشعه سينيه ذات طيف مستمر وكلما ازداد العدد الذري للذره الهدف ازدادت شدة الاشعه المنبعثه

أشعة كاما γ : تنطلق اشعة كاما من المصادر المشعه الطبيعيه أو الصناعيه اثناء عملية الانحلال الاشعاعي حيث ان النواة المتهيجه تعود الى حالة الاستقرار عند فقدانها للطاقه على شكل اشعة كاما , ان اهم مصدر معروف لاشعة كاما هو الكوبالت – 60

$$ {}^{60}_{27}Co \rightarrow \beta(0.31ev) + Co^{*}(2.5Mev) \rightarrow \gamma(1.17Mev) + Co^{*}(1.33Mev) \rightarrow \gamma(1.33Mev) + {}^{60}_{28}Ni $$

حيث انه اثناء عملية انحلال النيكاترون له (تبعث نواته -β بطاقه تساوي 0.31 الكترون فولت) تبقى نواته متهيجه وتحمل طاقه مقدارها 2.5 Mev حيث تتخلص هذه النواة من الطاقه هذه بمرحلتين : الاولى انبعاث كاما بطاقه مقدارها 1.17 Mev والمرحله الثانيه انبعاث كاما بطاقه مقدارها 1.33 Mev والنتيجه الحصول على الوليده النيكل – 60

مقارنه بين اشعة اكس واشعة كاما :

اشعة اكس	اشعة كاما
تنبعث عندما تعاني الالكترونات المداريه تغيرا في موقعها بين المدارات .	منشئها من نواة الذره حيث تنتج من التغيرات التي تحصل في النواة.
طيفها قد يكون مستمرا او احديا.	طيفها مستمرا.
طيفها صفه مميزه للذرات.	طيفها صفه مميزه للنواة .
لايمكن تمييز النظائر المختلفه بواسطة طيفها.	يمكن ان يستخدم طيفها للتمييز بين النظائر المختلفه .

س : ماسبب انبعاث اشعة كاما ؟

الاشعاع الجسيمي:

جسيمات α : وهي عباره عن نواة ذرة الهيليوم (بروتونين ونيوترونين) تحمل دقائق الفا شحنه موجبه ثنائيه وكتلتها 4.002603 وحدة كتله ذريه وعند انبعاثها فان العدد الكتلي للام يقل بمقدار 4 وعددها الذري يقل بمقدار 2 , ونظرا للكتله الكبيره لها فانها تحتاج الى طاقه كبيره جدا لكي تتحرك بسرعه تقارب سرعة الضوء وعند هذه السرع تعتبر اشعاع جسيمي ويمكن تطبيق معادلة بلانك عليها وعندما تكون سرعتها قليله فانها تعد جسيما غير نسبي وتطبق عليها القوانين الكلاسيكيه لحركة الجسيم , ان المصدر الطبيعي لدقائق الفا هو انحلال اليورانيوم – 238 الى الثوريوم – 234 ,

ان مدى الفا قصير لذلك فان الورقه العاديه تكفي لايقافها وذلك لكتلتها الكبيره التي تجعلها تسير ببطئ مما يزيد من احتمالية تفاعلها مع الماده الماره خلالها مما يؤدي الى فقدانها لطاقتها وتوقفها كما ان التأين الذي تحدثه في المادة كبير بسبب شحنتها العاليه وسرعتها البطيئه التي تساعد على ذلك بشكل كبير.

العلاقه بين طاقة الفا وطاقة الوليده وQ للتفاعل :

$$^{A}X \rightarrow {}^{A-4}y + \alpha + Q$$
$$Q = E_{\alpha} + E_{y}$$
$$Q = 1/2 M_{\alpha} V_{\alpha}^{2} + 1/2 M_{y} V_{Y}^{2}$$
$$M_{Y} V_{Y} = M_{\alpha} V_{\alpha}$$
$$V_{Y} = M_{\alpha} V_{\alpha} / M_{Y}$$
$$Q = 1/2 M_{\alpha} V_{\alpha}^{2} + 1/2 M_{Y} \times M_{\alpha}^{2} V_{\alpha}^{2} / M_{Y}^{2}$$
$$Q = 1/2 M_{\alpha} V_{\alpha}^{2} (1 + M_{\alpha} / M_{Y})$$
$$M_{\alpha} / M_{Y} = 4 / A - 4$$
$$Q = E_{\alpha} (1 + 4 / A - 4)$$
$$Q = E_{\alpha} (A - 4 + 4 / A - 4)$$
$$Q = E_{\alpha} (A / A - 4)$$
$$E_{\alpha} = Q (A - 4) / A$$

س : احسب الطاقه الحركيه لجسيم الفا المنبعث من انحلال 212Po والطاقه الحركيه للوليده المرتده 208Pb ؟

العلاقه بين طاقة الفا ومداها :

ان مقدار طاقة الفا الناتجه من التفاعلات النوويهتتراوح بين 4-9 Mev ان مدى جسيمات الفا قصير جدا ويحسب كالاتي :

$$R_{\alpha(air)} = 0.4 \times E_{\alpha}^{\frac{1}{3}}$$

$$R_{\alpha(z)} = 0.173 \times E_{\alpha}^{\frac{3}{2}} \times A_{Z}^{\frac{1}{3}}$$

يقاسR بوحدة مغم / سم2 , A الوزن الذري للماده يقاس بالغرام يجب ان يحول الى مغم , E يجب ان تقاس بوحدة مغم . سم2 / ثا2 ويتم التحويل كالاتي :

E بوحدة ev تحول الى الجول (كغم . م2 / ثا2) وهذه تحول الى مغم . سم2 / ثا2.

ومن مدى الفا يمكن حساب سمك الاختراق d لها $R\alpha(z)=d\rho(z)$

حيث ان ρ كثافة الماده التي تمر خلالها الفا .

س : احسب سمك اختراق الفا طاقتها 8.78 Mev عند قصفها لوح من الالمنيوم كثافته 5.9 غم / سم2 ووزنه الذري 26.98154 ؟

س : احسب مدى الفا في الهواء عند انبعاثها من انحلال البولونيوم – 212 اذا علمت ان الكتل الذريه للبولونيوم 211.98886 وللوليده 207.97665 وللالفا 4.002603 ؟

الفصل الثامن عشر

الكيمياء النووية ومجالاتها

هو أحد فروع الكيمياء الذي تتعامل مع الفعالية الإشعاعية radioactivity، والعمليات النووية والخواص النووية، أي أنه يمكن من خلالها تحويل الرصاص إلى ذهب ، أو تحويل ذرة إلى ذرة عنصر أخرى كما انها من الأشياء الخطيرة جدا علي الصحة الآدمية لما لها من أضرار على الإنسان والكائنات الحيه الأخرى من الأمراض السرطانية وتشويه الاجنة في الأرحام ولقد حذرت منظمة الصحة العالمية من هذه الأضرار في مؤتمرات عدة.

ويمكن تقسيمها إلى التصنيفات التالية :

كيمياء إشعاعية.(Radiochemistry)

كيمياء النظائر.(Isotopic chemistry)

رنين نووي مغناطيسي.(Nuclear magnetic resonance)

ومن الدول المتقدمة في هذا المجال هم : الولايات المتحدة المملكة المتحدة روسيا.

وفي ما يلي تفصيل لك قسم من اقسام الكيمياء النووية:

الكيمياء الإشعاعية (بالإنجليزيRadiochemistry) :

مجال كيميائي يعنى بدراسة العناصر المشعة. كما يعالج إنتاج وتعريف واستخدام مثل تلك العناصر ونظائرها. وقد أفادت الكيمياء الإشعاعية، علم الأثار

وعلم الكيمياء الحيوية والمجالات العلمية الأخرى. وتستخدم التقنيات الإشعاعية الكيميائية في الغالب في مجال الطب للمساعدة في تشخيص المرض، وفي العديد من الدراسات البيئية.

تدرس الكيمياء الإشعاعية جميع أنواع الإشعاعات, سواءَ كانت طبيعية أو كانت مصنوعة من قبل الإنسان.

أنماط الإضمحلال الرئيسية :

أنماط الإضمحلال الرئيسية إن جميع النظائر المشعة هي نظائر غير مستقرة لجميع العناصر-و ذلك يخضع للإضمحلال النووي مما يؤدي إلى انبعاث بعض الأنواع من الإشعاعات. قد تكون تلك الإشعاعات المنبعثة واحدة من ثلاث أنواع, إما أن تكون ألفا أو بيتا أو أشعة غاما.

α إشعاع (ألفا) - هي انبعاث لجسيمات ألفا (التي تحتوي على 2 من البروتونات و2 من النيوترونات) من النواة الذرية. و عندما يحصل هذا, فأن الكتلة الذرية الخاصة بالذرة ستنقص 4 وحدات كما تنقص العدد الذري بمعدل وحدتين.

β إشعاع (بيتا) - وهي تحول النيوترون إلى إلكترون و بروتون. بعد حدوث هذه العملية , تنبعث الإلكترون من النواة إلى الغيمة الإكترونية. electron cloud

إشعاع غاما - هي انبعاث للطاقة الكهرومغناطيسية (إشعة أكس على سبيل المثال) من نواة الذرة. و يحدث هذا عادةً خلال الإضمحلال الإشعاعي radioactive decay لألفا وبيتا.

يمكن أن تُمّيز هذه الثلاثة أنواع من الإشعاعات عن بعضها على حسب قوة اختراقها للأجسام.

فيمكن إيقاف جسيم ألفا بسهولة كبير وذلك عندما تنطلق لعدة سنتيمترات في الهواء أو بإيقافها بواسطة قطعة ورقية، هذا الجسيم هو نظير نواة الهيليوم. أما الجسيم بيتا فيمكن أيقافه بواسطة ورقة من الألمنيوم تكون سمكها فقط عدة مليمترات، و هذا الجسيم هي عبارة عن ألكترون. غاما هي أكثر الإشعاعات قوةً في اختراق الأجسام و هي فوتون ذات طاقة عالية و بدون شحنة و بدون كتلة. تحتاج أشعة غاما إلى كمية محددة من المعدن الثقيل للوقاية من أشعاعها (وعادةً ما تكون معتدة على الرصاص أو على الباريوم) للتقليص من حدة ضررها.

التحليل التنشيطي:

عند إطلاق أشعة من النيوترونات خارج الأجسام فأن هذا قد يؤدي إلى نشاطاً إشعاعياً; هذا النوع من التنشيطات للنظائر المستقرة لصنع نظير مشع هو أساس تحليل التنشيط النيوتروني .neutron activation analysis

واحدة من أكثر المواضيع إثارةً التي تمت دراستها بهذه الطريقة هي دراسة شعر رأس نابليون, التي تمت فحصها و دراستها بسبب محتواها الزرنيخي.

توجد سلسلة من الطرق التجريبية المختلفة, صممت لتمكين قياس نطاق العناصر المختلفة في المصفوفات المختلفة. و لقيام بحث تأثير أحد المصفوفات فمن الشائع استعمال الإستخراج الكيميائي للعنصر المطلوب و/أو بسماح للنشاط الإشعاعي الناتج من العنصر المصفوفي بالإضمحلال قبل قياس نشاطها الإشعاعي. بما أن تأثير المصفوفة يمكن أن تُصحح بمراقبة طيف الإضمحلال, فأن هذا سيتطلب تحضير القليل من العينة و ذلك لبعض الأنواع من العينات, مما يجعل من تحليل التنشيط النيوتروني أقل عرضة للتلويث.

يمكن أن تُرى التأثيرات الناجمة عن سلسلة مختلفة من أوقات التبريد إذا تعرضت العينة الافتراضية التي تحتوي على الصوديوم, و اليورانيوم و الكوبالت في نسبة 100:10:1 لنبضة قصيرة جداً من النيوترونات الحرارية. و بذلك ستسيطر نشاط Na 24 على النشاط الإشعاعي البدئي, لكن مع مرور الوقت ستسود عليها نشاط Np 239و نشاط Co .60

نظائر العناصر الكيميائية:

هي أشكال من العنصر الكيميائي لذرتها نفس العدد الذري Z، ولكنها تختلف في الكتلة الذرية وكلمة نظير، تعنى نفس المكان.

عند تطبيق عملية التسمية العلمية فإن النظير (النويدة ((Nuclide) محدد بإسم العنصر متبوعا بشرطة ثم عدد النوكلونات (البروتونات والنيوترونات) الموجودة في نواة الذرة (مثال ، هيليوم-3 . كربون-12 ، كربون-14 ، حديد-57 ، يورانيوم-238) . وعند استخدام الإختصارات فإنه يتم وضع رقم النوكلونات أعلى رمز العنصر .

(He, 12C, 14C, 57Fe, 238U)3

اختلاف الخواص بين النظائر:

في النواة المتعادلة،عدد الإلكترونات يساوى عدد البروتونات. وعلى هذا فإن النظائر المختلفة يكون لها نفس عدد الإلكترونات ونفس الشكل الإلكتروني. ونظرا لأن تصرف الذرة كيميائيا يتم تحديده بالتركيب الإلكتروني، فإن النظائر تقريبا تسلك نفس السلوك الكيميائي. الإستثناء الأساسي أنه نظرا لوجود اختلاف في كتلتها ، فإن النظائر الثقيلة تميل لأن تتفاعل بصورة أبطأ من النظائر الأخف لنفس العنصر . (تسمى هذه الظاهرة تأثير حركة النظائر)

ويلاحظ تأثير الكتلة بشدة عند النظر للبروتيوم (H1) مقابل ديتيريوم (H,2) نظرا لأن الديتريوم له ضعف كتلة البروتيوم . أما بالنسبة للعناصر الأثقل فإن تأثير الكتلة النسبي بين النظائر يقل ويكاد ينعدم كلما زاد ثقل العنصر.

وبالمثل ، فإنه لجزيئين يختلفان فقط في طبيعة النظير المكون لكل "متناظرين" منهما سيكون لهما تقريبا نفس نفس التركيب الإلكتروني ، وعلى هذا سيكون لهما خواص فيزيائية وكيميائية متشابهه . الأشكال الإهتزازية للجزيء يتم تحديدها بشكل الجزيء وكتلة الذرات المكونة له . وبالتالى فإن هذين المتناظرين سيكون لهما شكلان إهتزازيان مختلفان. حيث ان الشكل الإهتزازي يسمح للجزيء بإمتصاص الفوتونات الملائمة لطاقة هذا الإهتزاز، ويتبع ذلك أن يكون للمتناظرين خواص ضوئية مختلفة في المنطقة تحت الحمراء.

وبالرغم من أن النظائر لها تقريبا نفس الخواص الإلكترونية والكيميائية ، فإن سلوكها الجزيئي مختلف تماما . تتكون النواة الذرية من بروتونات ونيترونات مرتبطة معا بقوى نووية قوية . ونظرا لأن البروتونات لها شحنة موجبة ، فإنها تدفع بعضها البعض . وتقوم النيوترونات بعمل بعض الفصل بين الشحنات الموجبة ، مما يقلل من التنافر الكهرستاتيكي ، وتساعد على ثبات النواة . وبزيادة عدد البروتونات ، تزداد الحاجة لنيوترونات أكثر لعمل ثبات للنواة .

فمثلا ، على الرغم من أن نسبة نيوترون / بروتون في He 3هي 1 / 2 ، فإن نيوترون / بروتون في U238 أكبر وتصل إلى 3 / 2 . وفى حالة وجود نيوترونات أقل أو أكثر من المفترض ، فإن النواة تكون غير مستقرة ، وينتج الإضمحلال النووي.

التواجد في الطبيعة يمكن لعدة نظائر لنفس العنصر أن تتواجد في الطبيعة.ونسبة التواجد لنظير تتناسب بشدة مع ميله ناحية الإضمحلال النووي، النيوكليدات التي تعيش لفترة قصيرة تضمحل سريعا ، بينما تعيش مكوناتها. وهذا لا يعنى أن هذه الأصناف تختفى تماما ، نظرا لأن كثير منها يتكون أثناء إضمحلال الأصناف ذات العمر الأطول. يتم حساب الكتل الذرية للعناصر بعمل متوسط للنظائر التي لها كتل مختلفة وبالتوافق مع علم الكون، فإن كل النويدات ما عدا نظائر الهيدروجين والهيليوم نتجت من النجوم والسوبرنوفا. ويكون تواجدها الطبيعي ناتجا من الكميات الناتجة أثناء تلك العمليات الكونية، وأيضا توزيعها في المجرة، ومعدلات إضمحلالها . وبعد الإندماج المبدئي للنظام الشمسي ، توزعت النظائر طبقا لكتلها .شاهد أصل النظام الشمسي. يختلف تركيب نظائر العناصر على كل كوكب ، مما يجعل من الممكن تحديد أصل النيازك.

تطبيقات النظائر:

وكما قال العالم الفرونكو زينوميك و كادار الفونسو بيراز في مأدبة عشاء في ألمانيا فان هناك كثيرا من التطبيقات التي يتم استخدام الخواص المختلفة للنظائر فيها وكذلك هناك عدة إحتمالات فبالتالي هناك عدة نظائر لأي عنصر مهما كان وذلك الإختلاف يكون في عدد النيوترونات.

استخدام الخواص النووية:

تعتمد كثير من تقنيات المطياف على الخواص النووية المتفردة للنظائر . فمثلا" مطياف الرنين النووي المغناطيسي"NMR " يتم استخدامه فقط للنظائر التي لها قيمة دوران غير صفرية . وأكثر النظائر استخداما مع مطياف رنين نووي مغناطيسي 1 H، 2D، 13C، 31P . :

مطياف موس باوير يعتمد أيضا على الإنتقالات النووية لنظائر معينة مثل 57. Fe.

كما أن النيوكليدات الإشعاعية لها استخدامات مهمة.نظرا لأن تطوير كل من القوة النووية والأسلحة النووية تتطلب كميات كبيرة من النظائر. كما أن فصل النظائر تمثل تحدي تقني معقد.

رنين نووي مغناطيسي.

رنين نووي مغناطيسي الرنين النووي المغناطيسي Nuclear magnetic resonance أو اختصارا (إن.إم.آر NMR) هي إحدى الظواهر الفيزيائية التي تعتمد على الخواص المغناطيسية الميكانيكية الكمومية لنواة الذرة. الرنين النووي المغناطيسي أيضا يستخدم للدلالة على مجموعة منهجيات و تقنيات علمية تستخدم هذه الظاهرة لدراسة الجزيئات من بنية و تشكيل فراغي.

تعتد الظاهرة أساسا على ان جميع النوى الذرية التي تملك عددا فرديا من البروتونات أو النيوترونات يكون لها عزم مغناطيسي أصلي intrinsic وعزم زاوي angular momentum. أكثر النوى التي تستخدم في هذه التقنيات هي هيدروجين-1 أكثر نظائر الهدروجين توافرا في الطبيعة إضافة إلى الكربون-13 نظير الكربون الطبيعي . نظائر عناصر أخرى يمكن أن تستخدم لكن استخداماتها تبقى أقل.

علم الكيمياء النووية

نشأته وتطوره

ماهى الكيمياء ؟

الكيمياء فرع من فروع العلم يختص بدراسة تركيب المواد والتفاعلات التى تحدث بينها وهذا العلم قد تفرع بدوره الى أفرع عديدة منها من أختص بالمواد غير العضوية كالفلزات وغيرها ومنها من أختص بالمواد العضوية مثل السكريات وغيرها

ومع تطور علوم التشريح ووظائف الاعضاء فتح ذ لك مجالاً واسعاً لدراسة العملياتالحيوية التى تجرى داخل الجسم فيما يسمى (بالكيمياء الحيوية) التي تختصبدراسة كيمياء الكائنات الحية ، حيث تبحث في تركيب مادتها ، وفي معرفةالنظم الحيوية التي يتكون منها جسم الكائن الحي والتغيرات التي تحدث لهدهالنظم الدقيقة مادام الكائن على قيد الحياة فتنير الطريق للتقدم فيالميادين النختلفة سواء من ناحية التغذية أو النواحي الصحية أو الإستفادة من الموارد الطبيعية سواء نباتية أو حيوانية ، والأهم من ذلك التدبر في خلقالكائن الحي وما وضعه فيه الخالق جل شأنه من نظام دقيق يبين عظمة الخالقوإعجازه في خلقه.

علم الكيمياء وأهميته وتعريفه:

تعريف علم الكيمياء:

كما تعرف أن علم الكيمياء يتعامل مع المواد التي تتكون من عناصر ومركبات وكلهذا المواد لها تركيب وخواص وتفاعلات وتحولات، وتصاحب التفاعلات طاقة ، فنستنتج مما سبق أن علم الكيمياء هو: علم يهتم بدراسة تركيب المادة والتغيرات التي تحدث لها والطاقة المصاحبة لهذه التغيرات.

أهمية علم الكيمياء:

يدخل علم الكيمياء في جميع نشاطات الكائنات الحية ويسهم في كافة مناشط الحياة بواسطة علم الكيمياء تم تحويل المواد الطبيعية الخام إلى مواد تلبي احتياجاتالإنسان، فاستطاع الكيميائي أن ينتج من الفحم والنفط بعض المواد الجديدة كالأصباغ والعقاقير والعطور واللدائن (البلاستيك) والمطاط الصناعي.

ساهمت الكيمياء في المجال الزراعي بواسطة الأسمدة الكيميائية والمبيدات الحشرية أمكن بواسطة علم الكيمياء إنتاج الألياف الصناعية فساهمت في مجال الكساءوالمنسوجات وغير ذلك من المجالات الكثيرة التي تساهم بها الكيمياء طبيعة علم الكيمياء والطريقة العلمية في التفكير الكيميائي يلاحظ الأشياء ويحاولأن يجيب عن التساؤلات حولها مثل : ما سبب الطعم الحلو للسكر ، لماذا وكيف يصدأ الحديد؟ فهنا قد لاحظ ثم يبدأ بالبحث عن جواب لهذه الملاحظات والتساؤلات ، ولكي يجيب فعليه أن يجرب ويعتمد على التجربة ، لأن علمالكيمياء أكثر العلوم اعتماداً على التجربة وذلك لسببين هما الكيميائي يتعامل مع موجودات لايراها ولا يستطيع إحصاءها مثل الذرات والجزيئات.

القوانين العامة في الكيمياء قابلة للتغير والتعديل:

فهناقد جـرب ومع التجريب تتم عملية تدوين المعلومات عن النتائج التي شاهدها من التجربة ، وبعدها يبدأ بتفسير ما شاهده بوضع الفرضيات ، والفرضية هي: فكرة تنبع من خيال العالم ترتبط بالحقائق والوقائع التي جرت حولها الملاحظات والتجارب فإذا كانت هذه الفرضية صحيحة وتم إختبارها بعدة تجارب لإثبات صحتها وأصبحت النتيجة إيجابية تصبح قانوناً عاماً ، وبعد التفسير تأتي مرحلة نشر النتائج لتعم الفائدة على الجميع.

والآن نستطيع ترتيب الخطوات العلمية في التفكير كما يلي:

الملاحظة.

التجريب.

تدوين المعلومات.

التفسير.

النشر.

المراحل التي مر بها علم الكيمياء.

مرحلة علم الصنعة:

والتي ظهرت فيها خرافة تحويل المعادن الرخيصة إلى معادن ثمينة مرحلة الكيمياء التي اتجهت إلى الطب: ففي هذه المرحلة تم تحضير العقاقير لشفاء المرضى وقد برز العلماء العرب في ذلك من مثل جابر بن حيانوابن سينا والرازي.

مرحلة نظرية فلوجستون:

التي بدأت في النصف الثاني منالقرن السابع عشر والتي تقول أن الفلوجستون عنصر يساعد المادة على الإشتعالويتحد معها مكوناً أكسيد المادة وأسموه (كالكس) : معدن + فلوجستون<---- كالكس وقد بقيت النظرية سائدة حتى أتى العالم الفرنسي لافوازيه عام 1778م وأثبت خطأ هذه النظرية عندما سخن الزئبق وبرهن أن عملية الإحتراق عبارة عن اتحاد أكسجين الهواء بالمادة (تأكسد) وليس كما قالت نظرية فلوجستون.

المرحلة الرابعة والأخيرة هي علم الكيمياء الحديثة التي بدأت في أواخر القرن الثامن عشر.

دور العلماء المسلمين

في تطوير علم الكيمياء

جابر بن حيان - أبو الكيمياء:

هوجابر بن حيان بن عبدالله ، ولد في عام 102 هجرية (720 ميلادية) وذلك فيقرية طوس في الشمال الشرقي من إيران والتي تبعد 28 كيلومتراً عن مدينة مشهد، وكان أبوه يعيش قبل رحيله إلى طوس في مدينة طرطوس السورية حيث كان يعمل عطاراً عكف جابر على دراسة علوم الطبيعيات والرياضيات ، ثم رحل إلىالكوفة حيث التقى بالإمام جعفر الصادق - عليه السلام - الذي كان عالماً في الكيمياء والدين أيضاً والذي حدثه عن علم الكيمياء عند اليونان والمصريينوالفرس والهنود والصينيين.

أنشأ لنفسه معملاً في بيته بالكوفة اختبرفيه بنفسه كل ما قاله القدماء من تجارب الكيمياء ليعرف مدى صحتها ، وكلما وجد نفسه بحاجة إلى جهاز جديد أو آله ، صنع مايحتاجه بيديه حيث كان بالمعمل بيت للنار ، وفي ليلة واحدة سجل جابر أول كشفين له هما الماء الملكي وماءالذهب المستخدم حتى يومنا هذا في طلاء الأوراق والأخشاب.

هو صاحب نظرية أن كل المواد القابلة للاحتراق والمعادن (الفلزات) القابلة للتأكسد تتكون من أصول زئبقية وكبريتية وملحية وهي نظرية الفلوجستون ولم يعرف العالم هذه النظرية إلا بعد جابر بألف عام ، ونظرية الإتحاد الكيميائي التي تقول بأن الاتحاد الكيميائي يحدث باتصال ذرات العناصر المتفاعلة بعضها مع بعض، وهي النظرية التي قال بها (دالتون) بعد جابر بألف عام.

كان كثير القرب منهارون الرشيد والبرامكة وبسبب هذا القرب زعم البعض في زمن جابر وبعد زمانهأن أسراره في الكيمياء من أسباب ثرائهم الفاحش ، وقد ابتكر المواد التيتكفل التغلب على مشاكل الجنود وعبورهم لمياه البحار وقراءة الرسائل فياللياليي المظلمة مما ساعد في انتصارات جنود الرشيد والبرامكة في الفتوحات.

هوالذي حضر حجر الكي أو حجر جهنم (نترات الفضة) لكي الجروح والعضلات الفاسدة ومازال هذا الأمر معروفاً حتى اليوم ، وحضر مداداً مضيئاً من صدأ (بيريت) الحديد ينفع في كتابة المخطوطات الثمينة ورسائل الجيش لتقرأ في الليالي المظلمة ، وحضر طلاء يقي الثياب من البلل، وآخر يقي الحديد من الصدأوثالثاً يقي الخشب من الاحتراق وكانت هذه الطلاءات هي البداية لعلم البلمرات الآن.

اكتشف جابر الورق غير القابل للاحتراق لتكتب عليه الوثائق النفيسة والرسائل المهمة، واكتشف بعد الماء الملكي وماء الذهب وماء الفضة وعنصر البوتاس وملحالنشادر وكبريتيد الزئبق وحمض الكبريتيك وسلفيد الزئبق وأكسيد الزرنيخوكربونات الرصاص وعنصر الانتيمون وعنصر الصوديوم ويوديد الزئبق وزيت الزاجالنقي ،وكان قد اكتشف من قبل حمض النيتريكوحمض الهيدروكلوريك وتمكن بهما معاً من اكتشاف ماء الذهب.

أوجد جابر طرائق لتقطير الخل المركز (الأستيك أسيد) المعروف الآن باسم الخليك الثلجي وطرائق لصبغ القماش (علم الصباغة) ودباغة الجلود علم الدباغة وفصلالفضة عن الذهب بحمض النيتريك (علم تركيز الخامات) واستعمل أكسيد المغنسيومفي صناعة الزجاج ، ووصف العمليات الطبيعية الكيميائية وصفاً دقيقاً (تبخير وترشيح وتكثيف وتبلور وإذابة وتصعيد) وسبق العالم كله بأبحاثه في التكليسوإرجاع المعدن إلى أصله بواسطة الأكسجين. وابتكر آله لاستخراج الوزن النوعي للمعادن وللأحجار والسوائل والأجسام التي تذوب في الماء ، وتحدث عن السمومورفع مضارها فوضع بذلك أساس علم السموم.

عاد إلى قريته طوس مع بدء نذرنكبة البرامكة وكان عمره تسعاً وثمانين سنة ، وهناك عكف على العمل والتجربة وتدوين الكتب الكبيرة والصغيرة وبلغ عدد أهمها 45 كتاباً من بينها كتب عن الأحجار والذهب والزئبق والحيوان والأرض ، وكتب في أصول صناعة الكيمياء ما يحمل عناوين : التدابير ، البحث ، التركيب ، الأسرار ، التصريف ،الأصول ، التجميع ، وكتب 112 مقالاً في صناعة الكيمياء منها سبعون مقالاًشرح بها مذهبه في الكيمياء وهي خير ماكتب، ومائة وأربعين مقالاً في علم الموازين.

بعد خمسة قرون من وفاة جابر عن ثلاث وتسعين سنة (في قريته طوس) بدأ الأوروبيون يترجمون مجموعات من كتبه إلى اللاتينية عن اللغة العربية ومن أشهر هذه الكتب : الخالص ، الاستتمام ، الاستيفاء ، التكليس.

ويذكرهو لميارد في كتابه (الكيمياء إلى عصر دالتون) أن ترجمة مؤلفات جابر إلى اللاتينية كانت عاملاً قوياً في إحياء الكيمياء في أوروبا ، ولم يحدث أنحظيت كتب بالشهرة والذيوع في العصور الوسطى مثلما حظيت به كتب جابر بن حيان، فقد أصبحت كتبه أساساً لعلم الكيمياء في أوروبا إلى نهاية القرن الثامن عشر وبسبب أبحاثه الدقيقة الشامله استحق جابر لقب المؤسس الأول للكيمياءعلى قواعد علمية سليمة وأسس راسخة.

.الطاقه النووية:

الطاقه النوويه او الطاقه الذريه هي الطاقه التي تتحرر عندما تتحول ذرات عنصر كيمائي الى ذرات عنصر اخر، الذرات هي اصغر الجسيمات التي يمكن ان يتفتت اليها أي شيء كان. وعندما تنفلق ذرات عنصر ثقيل الى ذرات عنصرين اخف ، فان التحول يسمى "انشطارا نوويا " ويمكن ان يكون التحول " اندماجا نوويا " عندما تتحدد اجزاء ذرتين.

يعول على الطاقه النوويه ان تصبح اعظم مصادر الطاقه في العالم بالنسبه للاضاءه والتسخين وتشغيل المصانع وتسيير السفن وغير ذلك من الاستخدمات التي لا حصر لها. من ناحية اخرى ، يخاف بعض الناس الطاقه النوويه لانها تستخدم ايضاً في صنع اعظم القنابل والاسلحه فظاعة وتدميرا في تاريخ العالم . كما ان بعض نواتج عمليه الانشطار تكون سامه للغايه.

انتاج الطاقه النووية:

اليورانيوم والبلوتونيوم هما العنصران المستخدمان في انتاج الطاقه بواسطة الانشطار النووي. كل ذرة من ذرات اليورانيوم او البوتونيوم(او أي عنصر اخر) لها " نواة " عند مركزها تتكون من " بروتونات " و "نيوترونات ".

الانشطارالنووي:

عندما يتصادم نيوترون سائب مع ذرة يورانيوم او بلوتونيوم فان نواة الذرة " تأسر " النيوترون.

عندئذ تنفلق النواه الى جزئين ، مطلقه كميه هائله من الطاقه كما انها تحررنيوترونين او ثلاثه تتصادم هذه النيوترونات مع ذرات اخرى ويحدث نفس الانشطار في كل مره، وهو ما يسمى بالتفاعل المتسلسل.

ملايين الملايين من الانشطارات يمكن ان تحدث في جزء من المليون من الثانيه . وهذا هو ما يحدث عندما تنفجر قنبله ذريه وعندما تنتج الطاقه النوويه للاغراض السلميه العاديه فانه يلزم ابطاء التفاعل المتسلسل .

ولانتاج الطاقه للاغراض العاديه تحدث الانشطارات في اله تسمى المفاعل النووي او الفرن الذري . يتم التحكم في سرعة الانشطارات بطرق مختلفه في احدى الطرق تستخدم قضبان التحكم التي تقصى بعض النيوترونات بعيدا عن التفاعل.

كيف نعيش الاندماج النووي:

هذا ايضاً يسمى التفاعل النووي الحراري لانه يحدث فقط عند درجات حرارة عاليه جداً . وهو عكس الانشطار النووي . حيث تنصهر (تتحد) معا نواتان خفيفتان لتكونا نواة اثقل.

تأتي الطاقه الشمسيه الهائله من الاندماج النووي ، اذا تنصهر انوية ذرات الهيدروجين الخفيفه لتكون ذرات الهيليوم الاثقل. تنطلق اثناء ذلك كميات هائله من الطاقه في صوره حراره.

الاندماج النوويه والذي ينتج الطاقه المدمره للقنبله الهيدروجنيه . ومع ذلك ، يمكن للاندماج النووي في المستقبل ان يكون احد اعظم المصادر الثمينه للطاقه السليمه لانه يمكنه استخدام مياه البحار البحيرات والنهار في انتاج القوى النوويه.

استخدام الطاقه النووية:

تستخدم الطاقه النوويه الان في اغراض كثيره ، فهي تولد الكهرباء وتسير السفن وتستخدم في المصانع والمستشفيات.

الكهرباء: تنتج محطات توليد القوى النوويه بعض الكهرباء التي يستخدمها الناس كليوم . يوجد في كل محطه مفاعل نووي يتم فيه الانشطار النووي الذي يحررالطاقه في صورة حراره . تمرر هذه الحراره الى غاز او سائل يسمى المبرد .

وينتقل المبرد الى مبادل حراري حيث يسخن الماءويحوله الى بخار . عندئذيستخدم البخار في تشغيل توربين ويسير التوربين مولد للكهرباء.

استخدامات اخرى : تستخدم التوربينات التي تعمل بالانشطار النووي كذلك في تسيير السفنوالغواصات . ونظرا لان المفاعلات النوويه لا تحتاج الى اكسجين ، فانالغواصات النوويه يمكنها البقاء تحت الماء لفترات زمنيه طويله.

هناك انواع معينه من الذرات الناتجه اثناء الانشطار النووي تساعد الاطباء فيتشخيص (التعرف على) الامراض ومكافحتها . تسمى هذه الذرات النظائر المشعه، وهي ذات استخدامات اخرى كثيره في الصناعه والزراعه.

أنواع التفاعلات النووية:

يمكن تقسيم التفاعلات النووية الى أربعة أقسام وهي:

التحلل النووي التلقائي.

التفاعل النووي غير التلقائي.

لانشطار النووي.

الاندماج النووي.

التحلل النووي التلقائي:

تتحلل أنوية العناصر الثقيلة غير المستقرة تلقائياً وتصدر عنها اشعاعات تعرف بالاشعاعات النووية.

ومن العناصر التي تجري هذا النوع من التفاعلات عنصر اليورانيوم (يورانيوم) – i238i، فقد تبين أنه يشع جسيمات الفا ، ونتيجة لذلك يتحول الى عنصر آخر مشع هو عنصر الثوريوم (ثوريوم) i234i – ، الذي بدوره يطلق جسيمات بيتا مع اشعاع غاما ويتحول الى عنصر البروتاكتينيوم

(بروتاكتينيوم) i234i – ، وتستمر التحولات الى أن ينتج عنصر الرصاص غير المشع ، فأنوية ذراته مستقرة.

التفاعل النووي غير التلقائي:

في هذا النوع من التفاعلات تستخدم الجسيمات النووية كقذائف تسلط على أنوية ذرات مستقرة فتحولها الى أنوية غير مستقرة ، وتتكون بفعل ذلك ذرات جديدة.

ومن أمثلة هذا النوع من التفاعلات قذف ذرات البريليوم بجسيمات الفا وينتج بفعل ذلك عنصر الكربون.

وقد تمكن العلماء من استخدام هذا النوع من التفاعلات النووية لتحضير عناصر ثقيلة من عناصر أخف منها.

ومن الأمثلة على ذلك تحويل الألومنيوم الى نظير الفسفور.

الانشطار النووي:

نظراً لقدرة النيوترونات على الاختراق ، فهي أجسام غير مشحونة فقد استخدمتك قذائف يمكن أن تصل الى النواة بسهولة فتندمج معهاأو تشطرها وقد قام العلماء بتسليط النيوترونات على ذرات عنصر اليورانيوم (يورانيوم) i235i – واكتشفوا أن ذرة اليورانيوم تنشطر الى جزأين ، وينتج عن ذلك ايضاً ثلاثة نيوترونات وكمية هائلة من الطاقة.

وكل نيوترون له القدرة على أن يكررالتفاعل السابق مع ذرة يورانيوم أخرى ، وهذا ما يعرف بالتفاعل النووي المتسلسل الذي يؤدي الى أعداد هائلة من الانشطارات ، وينتج عن ذلك كميات هائلة من الطاقة.

استرعى هذا التفاعل اهتمام العسكريين وتمكنوا من خلاله من صنع القنبلة النووية ، كما أن هذا التفاعل يستخدم للحصول على الطاقة الكهربائية في المحطات الكهرنووية

.الاندماج النووي:

يشتمل هذا التفاعل على اندماج نواتين خفيفتين لانتاج نواة أكبر.

ومثال ذلك اندماج ذرات نظائر الهيدروجين لاعطاء ذرات هيليوم وكمية هائلة من الطاقة.

ورغم اعطاء هذا التفاعل كمية هائلة من الطاقة ، الا أنه لا يبدأ الا اذا زود بطاقة عالية للتغلب على التنافر الشديد بين أنوية الذرات التي ستندمج ، ومثل هذه الطاقة لا يتم توفيرها الا من خلال تفاعل انشطار نووي.

ويعتقد أن هذا التفاعل هو المسؤول عن الطاقة المنبعثه من الشمس. الانشطار النووي/ الاندماج النووي:

الانشطار Fission القنبلة الذرية (A-Bomb) والاندماج Fusion القنبلة الهيدروجينية (H-Bomb) هناك نوعين من الانجارات الذرية يمكن أن إنجازها بواسطةاليورانيوم 235 "U-235" وهي الانشطار والاندماجالانشطار ببساطة هو التفاعل النووي الذي فيه تنقسم نواة الذرة إلى شظايا، وعادةتكون إثنتين ذات كتل متساوية، مع نشوء حوالي 100 مليون إلى عدة مئات منملايين فولتات الطاقة. هذه الطاقة تنقذف متفجرة وبعنف شديد في القنبلة الذرية. الإندماج هو تفاعل يبدأ بثبات بتفاعل إنشطاري، ولكن بخلاف الإنشطار الذري فإن الإندماج (القنبلة الهيدروجينية) تستمد قوتها من اندماج أنوية النظائر المختلفة للهيدروجين لتكوين نواة هيليوم. وكون القنبلة فيهذا القسم هي بالتحديد ذرية، فإن المكونات الأخرى من القنبلة الهيدروجينية ستكون موضوعة جانبا في هذا الوقت.

إن القوة الهائلة خلف التفاعل في القنبلة الذرية ينتج من القوى التي تجعل الذرة متماسكة مع بعضها. هذه القوى مماثلة ولكن ليست تماما للمغناطيسية.

الذرات تتألف من ثلاث أجزاء أقل .البروتونات وكلستر النيوترونات معا تكونان النواة (الكتلة المركزية) الخاصة بالذرة، بينما الإلكترونات تدور حول النواة، وهي تشبة في ذلك الكواكب حولالشمس. إن هذه المكونات هي التي تحدد الثبات في الذرة.

إن معظم عناصرالطبيعة لها ذرات ذات ثبات كبير، وبالتالي فإنه من المستحيل أن تنقسم إلابواسطة قصفها بواسطة الجزيئات الحافزة. ولجميع الأغراض العملية، فإن العنصرالحقيقي الذي يمكن لذرته أن تنشطر بتساو وسهولة هو معدن اليورانيوم.

ذرات اليورانيوم على غير العادة كبيرة الحجم، ولهذا السبب فإن من الصعب عليها أن تبقى معا بثبات. وها يجعل اليورانيوم 235 هو الشئء المناسب تمام اللإنشطار النووي. اليورانيوم معدن ثقيل وهو أثقل من الذهب، وليس فقط له أكبر الذرات حجما منأي معدن طبيعي آخر، فأيضا الذرات التي يتكون منها اليورانيوم بها نيوترونات أكثر بكثير من البروتونات. وهذا لا يحفز قدرته اللإنشطار ولكن يعطيها احتمالا أكثر أهمية في قدرتها لتسهيل الإنفجار.

هناك نظيرين لليورانيوم. إن اليورانيوم الطبيعي يتكون غالبا من النظير 238، والذي به 92 بروتون و146 نيوترون "92+146=238". وتجد ممزوجا مع هذا النظير نسبة 0،6% من اليورانيوم نوع نظير 235، والمحتوي فقط على 143 نيوترونا. هذا النظير، بخلاف اليورانيوم 238 له ذرات يمكن أن تنشطر، ولهذا يطلق عليه مصطلح قابل للإنشطار، ومفيد في صنع القنابل الذرية. وحيث أن اليورانيوم U-238 هو ذو النيوتروناالثقيل، فإن ذلك يعكس النيوترونات بدلا أن يمتصها مثل ما يفعل أخيه النظير U-235. اليورانيوم من نوعU-238 لا يخدم أي عمل فيمهمات التفاعل الذري، ولكن خصائصه تجعله يزودنا بغلاف واقي ممتازلليورانيومU-235وذلك عند إنشاء القنبلة كعاكس للنيوترونات. وهذا يساعد فيالوقاية من تصادف حدوث سلسلة تفاعل بين اليورانيوم 235 ذو الكتلة الأكبر ورصاصتها المتممة لها داخل القنبلة.

لاحظ أيضا أنه بينما اليورانيوم 238 لا يخدم التفاعل المتسلسل، فإنه يمكن أن يكون المادة المشبعة بالنيوترونات لإنتاج البلوتونيوم .(Pu-239) والبلوتونيوم مادة قابلة للإنشطار ويمكن أن تستعمل في مكان اليورانيوم 235 (وإن يكن مع نوعآخر من المفجرات) في القنبلة الذرية.

إن كل من نوعي اليورانيوم مشعبطبيعته. وذراتهما الثقيلة تتحلل على مدى فترة زمنية. وإذا ما أعطيا فترة كافية من الزمن . (أكثر بكثير جدا من مئات الألوف من السنين) فإن اليورانيوم في الواقع يفقد أجزاء كثيرة منه للدرجة أنه سيتحول إلى معدن آخرهو الرصاص. ومع ذلك فإن عملية الإنحلال يمكن تسريعها بالعملية المعروفة بإسم التفاعل التسلسلي chain reaction. الذرات تجبر على الإنشطار بواسطةالنيوترونات التي تأخذ طريقها بقوة إلى النواة. إن ذرة اليورانيوم 235 تكون غير مستقرة لدرجة أن صدمة من نيوترون واحد كاف لأن يقسمها وبالتالي يتسببفي حدوث التفاعل المتسلسل (بسبب تحرر نيوترونات أكثر)

وهذا يمكن أن يحدث حتى عندما (نسبيا أقل) تتواجد كتل حرجة.

عندما يحدث هذا التفاعل المتسلسل، فإن ذرة اليورانيوم تنشطر إلى ذرتين أصغر من عناصر مختلفة مثل الباريوم والكريبتون.

عندما تنقسم ذرة اليورانيوم 235، فإنه ينتج عنها طاقة بشكل حرارة وإشعاع من نوع جاما، والذي يعتبر هو أقوى شكل من أشكال الإشعاع وأكثرها إماتة. وعندما يحدث هذا التفاعل، فإن الذرة المنقسمة ستعطي أيضا أثنين أو ثلاثة منيوتروناتها "الزائدة"، والتي لا يحتاج إليها لعمل الباريوم أو الكريبتون .

هذه النيوترونات الزائدة تطير خارجا بقوة كافية كي تشطر ذرات أخرى تصادفهافي طريقها. ونظريا فإنه من الضروري القيام بشطر ذرة يورانيوم واحدة كي تقوم النيوترونات المنفصلة منها بشطر الذرات الأخرى، والتي هي بالتالي تخرج منها نيوترونات لشطر ذرات أخرى وهكذا. إنهذه المتوالية لا تتم في الواقع حسابيا ولكن بتوال هندسي.

إن كل هذا سيحدث خلال جزء من مليون من الثانية.

إن أقل كمية كي تبدا التفاعل المتسلسل كما تم وصفه يعرف بالكتلة الحرجة العظمى Supercritical Mass.والكتلة الفعلية التي يحتاج إليها لتسهيل هذا التفاعل المتسلسل تعتمد على نقاوة المادة، ولكن بالنسبة لليورانيوم 235 النقي فإن هناك حاجة لخمسون كيلوجراما، ولكن لأنه لا يوجد يورانيوم نقي للغاية ولهذا ففي الواقع هناك حاجة لكمية أكبر.

الأحمــاض النووية Nucleic Acid :

أحماض النيوكليك أو الأحماض النووية هي عبارة عن جزيئات جسيمة توجد في جميع الخلايا الحية في صورة طليقة أو متحدة مع البروتين، وبدأ علماء (الكيمياء الحيوية) أبحاثهم على الأحماض النووية منذ حوالي مائة عام مضت حين إستطاعوا فصلها من أنوية الخلايا فالأحماض النووية توجد في كل الخلايا الحية حيث أنها ليست فقط مسؤولة عن حمل وانتقال التعليمات الجينية (الصفات الوراثية)

ولكنها تتحكم أيضاً في ترجمة هذه التعليمات عند تكوين البروتينات المختلفة بالخلايا وذلك بتحكمها في ترتيب وتتابع الأحماض الأمينية لكل بروتين يتكون بكل خلية والأحماض النووية لها وزن جزيئي مرتفع وهي عبارة عن نيوكلتيدات (بولي نيوكلتيدات) وحداتها البنائية هي النيوكلتيدات.

وكانت الدراسات الكيميائية في بادئ الأمر تجري على أحماض النيوكليك من مصدرين: أحدهما الخميرة،ووجد أنها تحتوي على سكر ريبوز ولذلك سميت بأحماض الريبو نيوكليك (RNA) والثاني من الغدة التيموسية بالعجول ووجد أنها تحتوي على سكر دي – أوكسي – ريبوز ، ولذلك سميت بأحماض الدي – أوكسي – ريبونيوكليك (DNA) مما أدى إلى الإعتقاد لبعض الوقت بأن الحمض الأول خاص بالنباتات والثاني خاص بالحيوانات ، ثم اتضح أن (DNA) موجود بالنواة وأن (RNA) موجود في السيتوبلازم. ونتيجة للدراسات الحديثة بطرق التحليل المحسنة أمكن العثورعلى كميات صغيرة من (DNA)في السبحيات والبلاستيدات الخضراء كما أمكن التعرف على (RNA) في النواة متصلاً بالنوية.

وعند معاملة حمض النيوكليك المستخلص من الخميرة بمحلول عياري من الصودا الكاوية يتحلل مائياً إلى مركبات يطلق عليها (نيوكلتيدات) وبمعاملة هذه الأخيرة بحمض هيدروكلوريك تتحلل مائياً إلى مكوناتها الثلاث الرئيسية وهي : قاعدة نيتروجينية – وسكرخماسي – وحمض فسفوريك.

أنواع الأحمـاض النوويةKinds of Nucleic Acid :

يوجد نوعين من الأحماض النووية كما تقدم..هما:

أ/ الحمض الرايبونيوكلتيدي (RNA) Ribonucleic Acid

ب/ الحمض الديؤكسي رايبونيوكلتيدي(DNA) Deoxyribonucleic Acid

ويتكون البناء الأساسي لهده الأحماض من سلاسل بها جزيئات حمض فسفوريك وسكر بالتبادل ويتصل بكل جزيء من جزيئات السكر قاعدة آزوتية إما من نوع البيورين أو البيرميدين ، والسكر الموجود بجزيء الحمض الرايبونيوكلتيدي (RNA) هو سكر الرايبوز بينما في جزيء الحمض الديؤكسي رايبونيوكلتيدي (DNA) فهو سكرالديؤكسي رايبوز.

مكونات أحماض النيوكليك:

يتكون حمض نيوكليك من ثلاثة أنوع من المركبات كما ذكرنا:

- حمض الفسفوريك.
- سكر خماسي الكربون وهو سكر الرايبوز أو دي – أوكسي – رايبوز.

• وقواعد نيتروجينية تتبع البيورينات أو البيرميدينات

يوجد بأحماض النيوكليك نوعان من السكر الخماسي ، أحدهما هو D – رايبوز ويوجد فيحمض (RNA) ، والثاني ديؤكسي رايبوز ويوجد في حمض (DNA) ، وأعطيت ذراتكربون السكر الخماسي الأرقام التالية َ1، َ2، َ3، َ4 ،َ5 لتمييزها عن الأرقام المعطاة لذرات الكربون والنيتروجين الموجودة في البيرميدين والبيورين. ومن الخصائص الهامة للسكر الخماسي هو قدرة المجاميع الهيدروكسيلية على تكوين إسترات مع حمض الفسفوريك وخاصة تلك المجاميع الموجودة على الكربون الثالث والكربون الخامس.

البيورينات والبيرميديناتPruines & Pyrimidine

1/ قواعد بيورينية : وتنتج من التحام حلقة إيميدازول الخماسية مع حلقة البيرميدين وأهم هذه القواعد.

• أدينين Adenine .

• جوانين Guanine .

2/ قواعد بيرميدينية : وهذه القواعد مشتقة من البيرميدين بإستبدال ذرات الهيدروجين الموجودة على كربون رقم 2،4،5 بمجاميع أمينو أوهيدروكسيل أوميثايل وأهم هذه القواعد:

- سيتوزينCytosine .
- يوراسيلUracil .
- ثايمين Thymine .

ويحتوي كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA على القاعدتين الآزوتيتين من البيورين وهما الأدينين Adenine والجوانين Guanine ونجد أيضاً أن كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA يحتوي على قاعدة آزوتية من نوع البيرميدين وهيسايتوزين Cytosine ولكنهما يختلفان في القاعدة الآزوتية الثانية من نوع البيرميدين فبينما يحتوي الحمض النووي RNA على القاعدة الآزوتية يوراسيل Uracil يحتوي الحمض النووي DNA على القاعدة الآزوتية ثايمينThymine .

مجموعة الفوسفاتPhosphate Group

تربط مجموعة الفوسفات بين مجموعات السكر الخماسية في سلاسل كل من الحمضين (DNA)و(RNA).

النيوكليوزيداتNucleosides

النيوكليوزيدات هي مركبات ناتجة من اتحاد أحد جزيئات القواعد الآزوتية من نوع البيورين أو البيرميدين مع جزيء السكر بيتا- رايبوز أو بيتا- ديؤكسي رايبوز برابطة جليوكسيدية (بيتا) ، وفيها تتصل القاعدة الآزوتية مع مجموعة هيدروكسيل هيميأسيتال على ذرة الكربون الأولى للسكر. ومكان اتصال القاعدة الآزوتية بالسكر.

النيوكليتيداتNucleotides

النيوكليتيدات هي إسترات حمض الفوسفوريك للنيوكلوزيدات وهناك واحد من أهم النيوكليتيدات الموجودة طبيعياً وهو الأدوينوسين أحادي الفوسفات وهذا المركب (AMP) مع إثنين من مشتقاته وهما أدينوسين ثنائي الفوسفات(ADP) وأدينوسين ثلاثي الفوسفات(ATP) يلعب دوراً هاماً في حفظ الطاقة وفي الإستفادة من الطاقة المنطلقة خلال عمليات التمثيل الغذائي بالخلايا والأهمية الفسيولوجية لهذه المركبات تكمن في قدرتها على إعطاء وإكتساب مجموعات فوسفاتية في التفاعلات البيوكيميائية . وتسمى النيوكليوز يدات والنيوكليتيدات تبعاً للقاعدة النيتروجينية الموجوده بها.

فصل الأحماض النوويةIsolation Of Nucleic Acid

تطحن الأنسجة المراد إستخلاص الأحماض النووية منها على درجة حرارة منخفضة (أقل من40 درجة م) وذلك بعد إضافة محلول مائي للفينول المركز وصوديوم لورايلسلفات (أو أي مادة اخرى مناسبة لتقليل الجذب السطحي) إليها . بعد هذه المعاملة يتغير التركيب الطبيعي للبروتينات الموجودة بالأنسجة وتصبح غيرذائبة في المحلول المائي وترسب بينما نجد أن الأحماض النووية تظل ذائبة في المحلول المائي. وبترك المطحون المتجانس الناتج ينفصل إلى طبقتين سائلتين ويمكن الإسراع بفصل الطبقتين بإجراء عملية طرد مركزي على درجة حرارة منخفضة.

حيث يتم بعدها فصل الطبقة العليا المائية (والمحتوية على الأحماض النووية جميعها) عن الطبقة السفلى الأخرى الغنية بالفينول والتي يستغنى عنها.

ترسب الأحماض النووية من الطبقة المائية المفصولة وذلك بإضافة كحول الإيثايل اليها بعد ذلك يفصل الراسب المتكون بواسطة الطرد المركزي . وتنقى الأحماض النووية به بإذابته في الماء ثم إعادة ترسيبه بالكحول كما سبق وفصله بالطرد المركزي على صورة نقية.

ويمكن فصل كل من الحمضينالنووين DNA و RNA كل على حدة بعد ذلك إما بمعاملته بإنزيم ريبونيوكليز(Ribonucleasa) وذلك لتكسير الحمض النووي RNA وتحويله إلى جزيئات صغيرهذائبة مع ترك الحمض النووي DNA كما هو بدون التأثير عليه .

أو بمعاملة الخليط بإنزيم ديؤكسي ريبونيوكليز(Deoxyribonuclease) حيث تتكسر جزيئات الحمض النووي DNA تاركاً الحمض النووي RNA بدون تأثر . وبعد التخلص من أحد الحمضين النوويين يضاف محلول مائي للفينول وذلك لترسيب وإزالة ما تبقى منبروتين ثم تفصل الطبقة المائية المحتوية على الحمض النووي المراد الحصول عليه بالطرد المركزي حيث بضاف لها بعد ذلك كحول الإيثايل لترسيب الحمض النووي.

وحيث أن الحمض النووي DNA على صورته الطبيعية عبارة عن لولب حلزوني طويل فإن إضافة كحول الإيثايل إليه ينتج عنه ترسيب DNA على هيئة راسب طويل ليفي حيث يمكن الحصول عليه من المحلول بلفه حول محرك زجاجي حيث يوضع بعد ذلك في مذيب مناسب مثل الأسيتون لتجفيفه حيث يسهل إزالته جافاً عن المحرك الزجاجي ويحفظ جافاً في زجاجات على درجة حرارة – 20 درجة م.

وعند استخدام الطريقة السابقه للحصول على الحمض النووي RNA فإننا نحصل على خليط غير متجانس من الأنواع المختلفة للحمض النووي الرايبونيوكلتيدي. RNA وهوالحمض النووي الناقل tRNA والحمض النووي الرسول mRNA والحمض النوويا لرايبوسومي . rRNA ولإجراء فصل لكل نوع في هذا الخليط عن الآخر يستخدملذلك الفصل الكروماتوجرافي على أعمدة من الكيز لجهر المغطى بطبقة من ميثايل الألبومين (MAK)أو بالطرد المركزي على محلول سكروز متدرج التركيز (Sucrose Gradient) وبإستعمال هذه الطرق يفصل الخليط الى مكونات تبعاً لنوع النسيج الذي استخلصت منه.

فإذا كان من البكتيريا E.coli مثلاً فإن الخليط سيفصل الى ثلاث مكونات ، المكون الأول هو 4S (tRNA) والثاني 16 S والثالث (*)23S وذلك من الحمض النووي RNA والذي نتج من الرايبوزومات 70 Sبالبكتيريا بعد أن انقسمت وحداتها الريبوزومية 30 Sو S . 50

بينما في حالة فصل الحمض النوويRNA المفصول من أنسجة الثدييات نحصل على نوعين أحدهما 18 – 22 S والآخر 28 – 34 S وهذه نتجت من أنواع الرايبوزومات 80 S بعد أن انقسمت وحداتها الرايبوزومية 40 S و60. S

خواص الأحماض النوويةProperties Of Nucleic Acid :

تمتص القواعد الآزوتية من نوع البيورين والبيرميدين الموجودة في الأحماض النووية الأشعة الفوق بنفسجية بدرجة كبيرة عند موجة ذات طول 260 نانوميتر (260 nm) . وتستخدم هذه الخاصية لتقدير هذه القواعد الآزوتية كمياً لتقديرنيوكليتيداتها وأيضاً الأحماض النووية الداخلة بتركيبها.

وعلى كل حالفان الحمض النووي DNA له معامل امتصاص نوعي عند طول الموجة 260 نانومتيريقل بمقدار حوالي 35 – 40 % عن معامل الامتصاص النوعي المتوقع من حاصل جمعالامتصاص لك قاعدة (على حدة) من القواعد الداخلة بتركيب الحمض النووي . DNA وهذه النظرية تمسى بنظرية التاثير الهيبوكرومي Hypochromic) . (وهاالانخفاض في درجة الامتصاص النوعي للاشعة فوق البنفسجية بالنسبة للقواعد الازوتية المتحدة بجزيئات الحمض النووي DNA عن نظيراتها القواعد الحرة نتيجة لتكون روابط هيدروجينية بين القواعد الازوتية المتراكبة الواحد فوق الأخرى في كل من السلسلتين الحلزونيتين للحمض النوويDNA. وهذه الخاصية مفيدة في تقرير درجة الحلزونية (Helicity) للحمض النووي. DNA

وعند تسخين الحمض النووي DNA المبلمر بدرجة كبيرة ببطء فان السلسلتين حلزونيتي الشكل به تبتعدان عن بعضهما وتسمى عملية الابتعاد هذه بعملية انفصال اوتشتيت السلسلتين .(Melting) وهذا التحول من الشكل الحلزوني ذو السلسلتينالى أي شكل عشوائي يحدث خلال رفع درجة الحرارة عدداً قليلاً من الدرجات ونتيجة لهذا التحول تزداد درجة الامتصاص النوعي.

وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها الزيادة المفاجئة في الامتصـاص لـلأشعة فوق البنفسجية بدرجة حرارة الانفصال (Melting temperature Tm) للحمض النووي

.

ولكل نوع من انواع الحمض النووي DNA درجة Tm خاصة به . اما عند اعادة تبريد المحلول ببطء فانه يحدث اعادة لتكوين الشكل الحلزوني ذو السلستين معا مكانية حدوث تبادل بين السلاسل وتسمى ههذه العملية Annealing .

ويلاحظ أن السلسلتين المكونتين للشكل الحلزوني في الحمض النووي DNA متوازيتان ولكنهما معكوستان (Ant parallel) والقواعد الازوتية بهما مزدوجة (Paired) بنظام A مع T و G مع c وهذا التخصص في الازدواج يعتمد على الروابطالهيدروجينية بين القواعد الازوتية فنجد ثلاثة روابط هيدروجينية لكل زوج G - C ورابطتين هيدروجينيتين لكل زوج. A – T

ويمكن تشتيت سلسلتي الحمض النووي DNA عن بعضهما إذا انخفض رقم pH المحلول عن 4 او اذا ارتفع عن 11 . حيث أن الأحماض النووية عبارة عن الكتروليتات عديدة (Polyelectrolyte's) مع وجود شحنة سالبة واحدة لكل وحدة نيوكليوتيدية (هذه الشحنة ناتجة عنتاين الفوسفات ثنائي الاستر) في نطاق pH من 4 الى 11 . بينما عند pH اقل من 4 نجد ان المجموعات الامينية لقواعد الادنين والجوانين والسيتوزين تكتسب بروتوناً مع تحطم نظم الروابط الهيدروجينية . اما عند pH اعلى من 11 فانبروتونات مجموعات الهيدروكسيل على الجوانين والسيتوزين والثايمين (الناتجة من التغيرات الكيتونية الاينولية) **Keto – enol tautomers** تنفصل مع تحطم الروابط الهيدروجينية.

أما بالنسبة لتأثير الحرارة على الحمض النووي RNA نجد أن الوضع يختلف لان الحمض النووي RNA المستخلص من معظم المصادر يكون ذو سلسلة مفردة Single) (Stranded – مع وجود أماكن قصيرة بهاطيات على نفس السلسلة مكونة أماكن بها ازدواجيات بالسلسلة(Double – Stranded regions) لذا فان شكل المنحنى الخاص بتأثير الحرارة على درجة امتصاصه للضوء فوق البنفسجي (Melting profile) يتميز بزيادة قليلة في الامتصاص عند زيادة الحرارة وهذه الزيادة تكون غير حادة . ويجدر بالذكر أن الصفات الجينية في عدد قليل من أنواع الفيروسات تحمل على الحمض النووي RNA ذو السلسلتين مزدوجتين وان نظام ازدواج القواعد الازوتية به G – C و A – U .

الفصل التاسع عشر

الكيمياء النووية ودورها في الكيمياء الأساسية

ماهية الكيمياء الأساسية:

الكيمياء فرع من فروع العلم يختص بدراسة تركيب المواد والتفاعلات التى تحدث بينها وهذا العلم قد تفرع بدوره الى أفرع عديدة منها من أختص بالمواد غير العضوية كالفلزات وغيرها ومنها من أختصب المواد العضوية مثل السكريات وغيرها ومع تطور علوم التشريح ووظائف الاعضاء فتح ذلك مجالاً واسعاً لدراسة العمليات الحيوية التى تجرى داخل الجسم فيما يسمى (بالكيمياء الحيوية) التي تختص بدراسة كيمياء الكائنات الحية ، حيث تبحث في تركيب مادتها ، وفي معرفة النظم الحيوية التي يتكون منها جسم الكائن الحي والتغيرات التي تحدث لهده النظم الدقيقة مادام الكائن على قيد الحياة فتنير الطريق للتقدم في الميادين النختلفة سواء من ناحية التغذية أو النواحي الصحية أو الإستفادة من الموارد الطبيعية سواء نباتية أو حيوانية ، والأهم من ذلك التدبر في خلق الكائن الحي وما وضعه فيه الخالق جل شأنه من نظام دقيق يبين عظمة الخالق وإعجازه في خلقه.

الأحماض النووية Nucleic Acid:

أحماض النيو كليك أو الأحماض النووية هي عبارة عن جزيئات جسيمة توجد في جميع الخلايا الحية في صورة طليقة أو متحدة مع البروتين، وبدأ علماء (الكيمياء الحيوية) أبحاثهم على الأحماض النووية منذ حوالي مائة عام مضت حين إستطاعوا فصلها من أنوية الخلايا فالأحماض النووية توجد في كل الخلايا الحية حيث أنها ليست فقط مسؤولة عن حمل وانتقال التعليمات الجينية (الصفات الوراثية) ولكنها تتحكم أيضاً في ترجمة هذه التعليمات عند تكوين البروتينات المختلفة بالخلايا وذلك بتحكمها في ترتيب وتتابع الأحماض الأمينية لكل بروتين يتكون بكل خلية والأحماض النووية لها وزن جزيئي مرتفع وهي عبارة عن نيوكلتيدات (بولي نيوكلتيدات) وحداتها البنائية هي النيوكلتيدات.

وكانت الدراسات الكيميائية في بادئ الأمر تجري على أحماض النيوكليك من مصدرين : أحدهما الخميرة، ووجد أنها تحتوي على سكر ريبوز ولذلك سميت بأحماض الريبو نيوكليك (RNA) والثاني من الغدة التيموسية بالعجول ووجد أنها تحتوي على سكر دي – أوكسي – ريبوز ، ولذلك سميت بأحماض الدي – أوكسي – ريبونيوكليك (DNA) مما أدى إلى الإعتقاد لبعض الوقت بأن الحمض الأول خاص بالنباتات والثاني خاص بالحيوانات ، ثم اتضح أن (DNA) موجود بالنواة وأن(RNA) موجود في السيتوبلازم.

ونتيجة للدراسات الحديثة بطرق التحليل المحسنة أمكن العثور على كميات صغيرة من (DNA) في السبحيات والبلاستيدات الخضراء كما أمكن التعرف على (RNA) في النواة متصلاً بالنوية.

وعند معاملة حمض النيوكليك المستخلص من الخميرة بمحلول عياري من الصودا الكاوية يتحلل مائياً إلى مركبات يطلق عليها (نيوكلتيدات) وبمعاملة هذه الأخيرة بحمض هيدروكلوريك تتحلل مائياً إلى مكوناتها الثلاث الرئيسية وهي : قاعدة نيتروجينية - وسكر خماسي - وحمض فسفوريك .

أنواع الأحماض النوويةKinds of Nucleic Acid

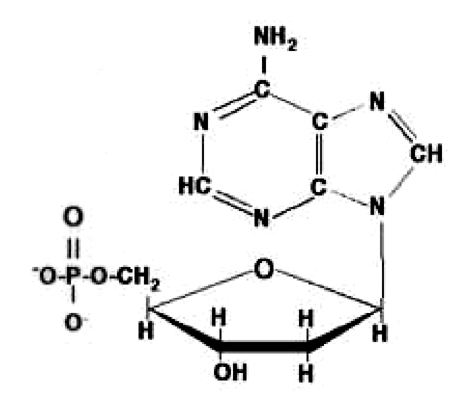
يوجد نوعين من الأحماض النووية كما تقدم..هما:

أ/ الحمض الرايبونيوكلتيدي Ribonucleic Acid (RNA)

ب/ الحمض الديؤكسي رايبونيوكلتيدي Deoxyribonucleic Acid (DNA)

ويتكون البناء الأساسي لهده الأحماض من سلاسل بها جزيئات حمض فسفوريك وسكر بالتبادل ويتصل بكل جزيء من جزيئات السكر قاعدة آزوتية إما من نوع البيورين أو البيرميدين ، والسكر الموجود بجزيء الحمض الرايبونيوكلتيدي (RNA) هو سكر الرايبوز بينما في جزيء الحمض الديؤكسي رايبونيوكلتيدي (DNA) فهو سكر الديؤكسي رايبوز....شكل (1) ، شكل (2)

شكل (1) يوضح هيكل بناء الـ(DNA)



شكل (2) يوضح هيكل بناء الـ (DNA) أو الـ(RNA)

مكونات أحماض النيوكليك :

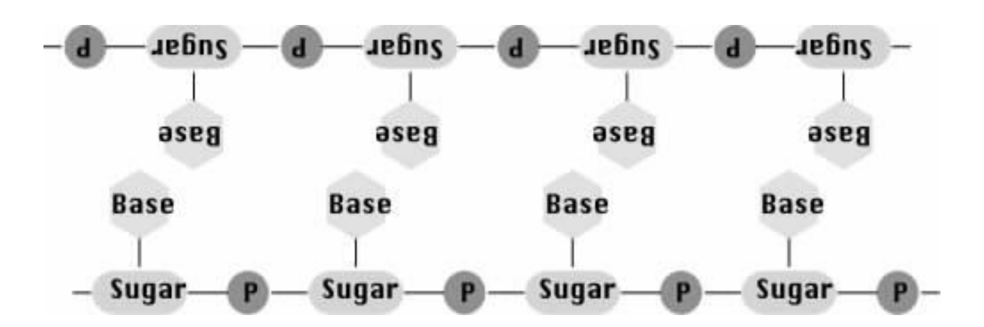
يتكون حمض نيوكليك من ثلاثة أنوع من المركبات كما ذكرنا:

حمض الفسفوريك.

سكر خماسي الكربون وهو سكر الرايبوز أو دي - أوكسي - رايبوز.

وقواعد نيتروجينية تتبع البيورينات أو البيرميدينات ،،،،،شكل(3)

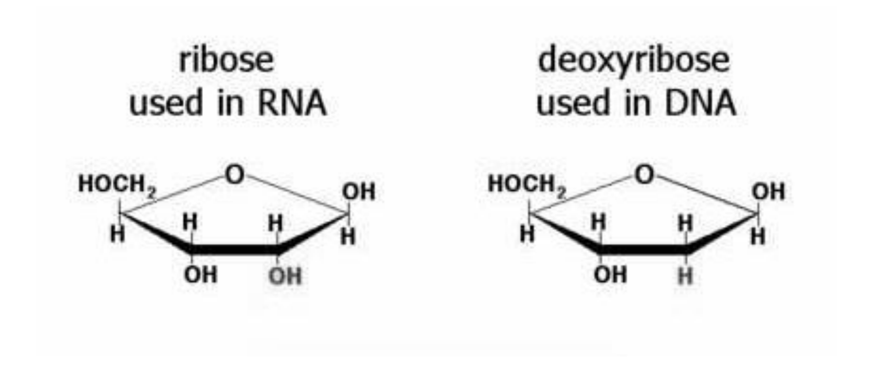
وسوف نتناول كل منهم بشيء من التفصيل...



السكر الخماسي Pentose Sugar

يوجد بأحماض النيوكليك نوعان من السكر الخماسي ، أحدهما هو D- رايبوز ويوجد في حمض (RNA) ، والثاني ديؤكسي رايبوز ويوجد في حمض (DNA) ، شكل (4) وأعطيت ذرات كربون السكر الخماسي الأرقام التالية َ1، َ2 ، َ3، َ4 ،َ5 لتمييزها عن الأرقام المعطاة لذرات الكربون والنيتروجين الموجودة في البيرميدين والبيورين. ومن الخصائص الهامة للسكر الخماسي هو قدرة المجاميع الهيدروكسيلية على تكوين إسترات مع حمض الفسفوريك وخاصة تلك المجاميع الموجودة على الكربون الثالث والكربون الخامس.

شكل (4) يوضح سكر الرايبوز والديؤكسي رايبوز



البيورينات والبيرميدينات Pruines & Pyrimidine

1/قواعد بيورينية: وتنتج من التحام حلقة إيميدازول الخماسية مع حلقة البيرميدين وأهم هذه القواعد.

أدنينAdenine

جوانينGuanine

2/ قواعد بيرميدينية : وهذه القواعد مشتقة من البيرميدين بإستبدال ذرات الهيدروجين الموجودة على كربون رقم 2،4،5 بمجاميع أمينو أوهيدروكسيل أو ميثايل وأهم هذه القواعد:

سيتوزين Cytosine

يوراسيل Uracil

ثايمين Thymine

ويحتوي كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA على القاعدتين الآزوتيتين من البيورين وهما الأدينين Adenine والجوانين Guanine ونجد أيضاً أن كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA يحتوي على قاعدة آزوتية من نوع البيرميدين وهي سايتوزين Cytosine ولكنهما يختلفان في القاعدة الآزوتية الثانية من نوع البيرميدين فبينما يحتوي الحمض النووي RNA على القاعدة الآزوتية يوراسيل Uracil يحتوي الحمض النووي DNA على القاعدة الآزوتية ثايمين Thymine شكل (5)

شكل (5): يوضح كل من القواعد النيتروجينية (البيورينية والبيرميدينية)

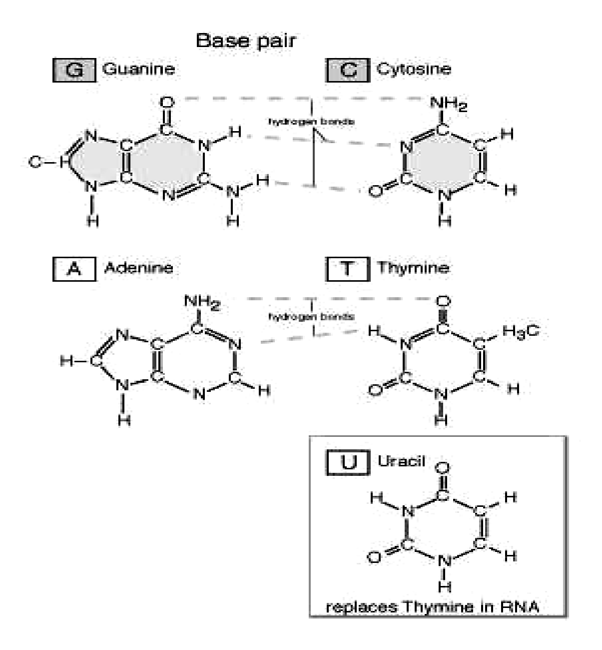
adenine

guanine

cytosine

thymine

uracil



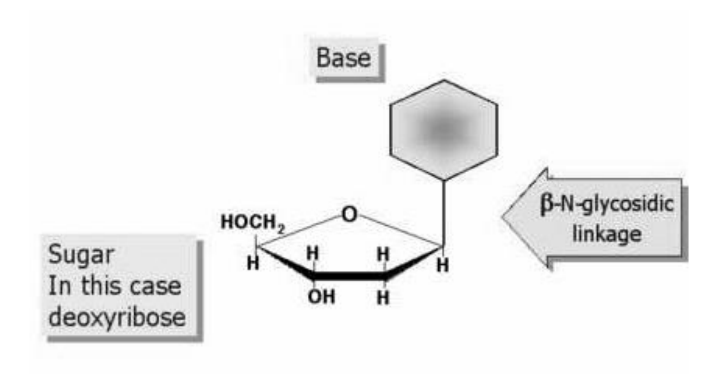
مجموعة الفوسفات Phosphate Group

تربط مجموعة الفوسفات بين مجموعات السكر الخماسية في سلاسل كل من الحمضين (DNA) و (RNA) .

النيوكليوزيداتNucleosides

النيوكليوزيدات هي مركبات ناتجة من اتحاد أحد جزيئات القواعد الآزوتية من نوع البيورين أو البيرميدين مع جزيء السكر بيتا- رايبوز أو بيتا- ديؤكسي رايبوز برابطة جليوكسيدية (بيتا) ، وفيها تتصل القاعدة الآزوتية مع مجموعة هيدروكسيل هيمي أسيتال على ذرة الكربون الأولى للسكر. ومكان اتصال القاعدة الآزوتية بالسكر هو ذرة النيتروجين رقم 9 في البيورينات (الأدينين والجوانين) بينما في البيرميدين فمكان الاتصال مع السكر هو ذرة النيتروجين رقم 1 شكل (6).

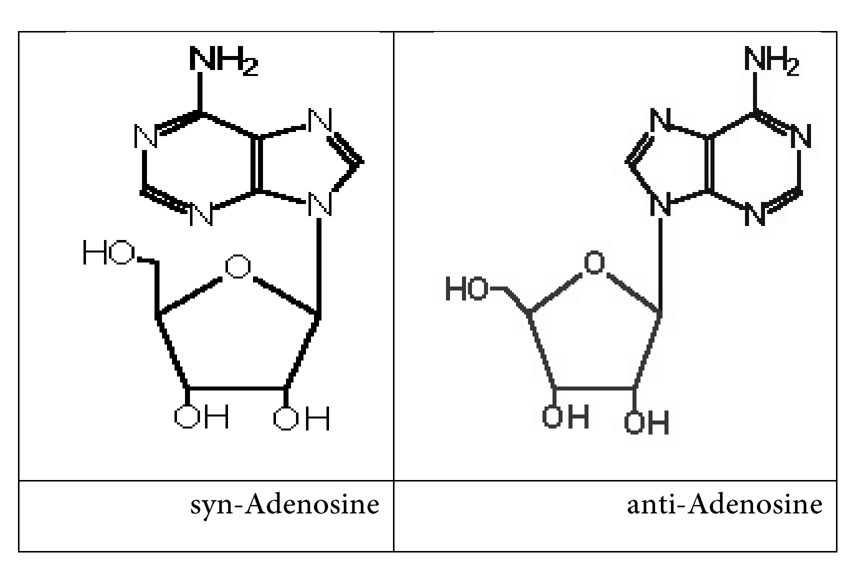
شكل (6) : النيوكليوزيدة



النيوكليتيدات Nucleotides

النيوكليتيدات هي إسترات حمض الفوسفوريك للنيوكلوزيدات وهناك واحدمن أهم النيوكليتيدات الموجودة طبيعياً وهو الأدوينوسين أحادي الفوسفات وهذا المركب(AMP)مع إثنين من مشتقاته وهما أدينوسين ثنائي الفوسفات(ADP)وأدينوسين ثلاثي الفوسفات(ATP)يلعب دوراً هاماً في حفظ الطاقة وفي الإستفادة من الطاقة المنطلقة خلال عمليات التمثيل الغذائي بالخلايا والأهمية الفسيولوجية لهذه المركبات تكمن في قدرتها على إعطاء وإكتساب مجموعات فوسفاتية في التفاعلات البيوكيميائية شكل(7). وتسمى النيوكليوز يدات والنيوكليتيدات تبعاً للقاعدة النيتروجينية الموجوده بها وهناك عدة أنظمة للتسمية موضحة في الشكل (8)

شکل(7)



syn-Adenosine	anti-Adenosine

شكل(8) نظام التسمية للنيوكليوزيدات والنيوكليتيدات

Base Formula	Base (X=H)	Nucleoside X=ribose or deoxyribose	Nucleotide X=ribose phosphate
	Cytosine, C	Cytidine, A	Cytidine monophosphate CMP
	Uracil, U	Uridine, U	Uridine monophosphate UMP

	Thymine, T	Thymidine, T	Thymidine monophosphate TMP
	Adenine, A	Adenosine, A	Adenosine monophosphate AMP
	Guanine, G	Guanosine, A	Guanosine monophosphate GMP

فصل الأحماض النووية Isolation Of Nucleic Acid

تطحن الأنسجة المراد إستخلاص الأحماض النووية منها على درجة حرارة منخفضة (أقل من40 درجة م) وذلك بعد إضافة محلول مائي للفينول المركز وصوديوم لورايل سلفات (أو أي مادة اخرى مناسبة لتقليل الجذب السطحي) إليها .

بعد هذه المعاملة يتغير التركيب الطبيعي للبروتينات الموجودة بالأنسجة وتصبح غير ذائبة في المحلول المائي وترسب بينما نجد أن الأحماض النووية تظل ذائبة في المحلول المائي. وبترك المطحون المتجانس الناتج ينفصل إلى طبقتين سائلتين ويمكن الإسراع بفصل الطبقتين بإجراء عملية طرد مركزي على درجة حرارة منخفضة . حيث يتم بعدها فصل الطبقة العليا المائية (والمحتوية على الأحماض النووية جميعها) عن الطبقة السفلى الأخرى الغنية بالفينول والتي يستغنى عنها.

ترسب الأحماض النووية من الطبقة المائية المفصولة وذلك بإضافة كحول الإيثايل اليها بعد ذلك يفصل الراسب المتكون بواسطة الطرد المركزي . وتنقى الأحماض النووية به بإذابته في الماء ثم إعادة ترسيبه بالكحول كما سبق وفصله بالطرد المركزي على صورة نقية.

ويمكن فصل كل من الحمضين النووين DNA و RNA كل على حدة بعد ذلك إما بمعاملته بإنزيم ريبونيوكليز (Ribonucleasa) وذلك لتكسير الحمض النووي RNA وتحويله إلى جزيئات صغيره ذائبة مع ترك الحمض النووي DNA كما هو بدون التأثير عليه . أو بمعاملة الخليط بإنزيم ديؤكسي ريبونيوكليز (Deoxyribonuclease) حيث تتكسر جزيئات الحمض النووي DNA تاركاً الحمض النووي RNA بدون تأثر .

وبعد التخلص من أحد الحمضين النوويين يضاف محلول مائي للفينول وذلك لترسيب وإزالة ماتبقى من بروتين ثم تفصل الطبقة المائية المحتوية على الحمض النووي المراد الحصول عليه بالطرد المركزي . حيث بضاف لها بعد ذلك كحول الإيثايل لترسيب الحمض النووي.

وحيث أن الحمض النووي DNA على صورته الطبيعية عبارة عن لولب حلزوني طويل فإن إضافة كحول الإيثايل إليه ينتج عنه ترسيب DNA على هيئة راسب طويل ليفي حيث يمكن الحصول عليه من المحلول

بلفه حول محرك زجاجي حيث يوضع بعد ذلك في مذيب مناسب مثل الأسيتون لتجفيفه حيث يسهل إزالته جافاً عن المحرك الزجاجي ويحفظ جافاً في زجاجات على درجة حرارة – 20 درجة م.

وعند استخدام الطريقة السابقه للحصول على الحمض النووي RNA فإننا نحصل على خليط غير متجانس من الأنواع المختلفة للحمض النووي الرايبونيوكلتيدي RNA . وهو الحمض النووي الناقل tRNA والحمض النووي الرسولmRNA والحمض النووي الرايبوسومي rRNA. ولإجراء فصل لكل نوع في هذا الخليط عن الآخر يستخدم لذلك الفصل الكروماتوجرافي على أعمدة من الكيزلجهر المغطى بطبقة من ميثايل الألبومين (MAK) أو بالطرد المركزي على محلول سكروز متدرج التركيز (Sucrose Gradient)

وبإستعمال هذه الطرق يفصل الخليط الى مكونات تبعاً لنوع النسيج الذي استخلصت منه فإذا كان من البكتيريا E.coli مثلاً فإن الخليط سيفصل الى ثلاث مكونات ، المكون الأول هو (tRNA) 4S والثاني 16S والثالث (*)23S وذلك من الحمض النووي RNAوالذي نتج من الرايبوزومات 70S بالبكتيريا بعد أن انقسمت وحداتها الريبوزومية 30S و 50S . بينما في حالة فصل الحمض النووي RNA المفصول من أنسجة الثدييات نحصل على نوعين أحدهما 22S – 18 والآخر 34S – 28 وهذه نتجت من أنواع الرايبوزومات 80S بعد أن انقسمت وحداتها الرايبوزومية40S و 60S .

خواص الأحماض النووية Properties Of Nucleic Acid

تمتص القواعد الآزوتية من نوع البيورين والبيرميدين الموجودة في الأحماض النووية الأشعة الفوق بنفسجية بدرجة كبيرة عند موجة ذات طول 260 نانوميتر (260 nm) . وتستخدم هذه الخاصية لتقدير هذه القواعد الآزوتية كمياً لتقدير نيوكليتيداتها وأيضاً الأحماض النووية الداخلة بتركيبها.

وعلى كل حال فان الحمض النووي DNA له معامل امتصاص نوعي عند طول الموجة 260 نانومتير يقل بمقدار حوالي 35 – 40 % عن معامل الامتصاص النوعي المتوقع من حاصل جمع الامتصاص لك قاعدة (على حدة) من القواعد الداخلة بتركيب الحمض النووي DNA . وهذه النظرية تمسى بنظرية التاثير الهيبوكرومي (Hypochromic)

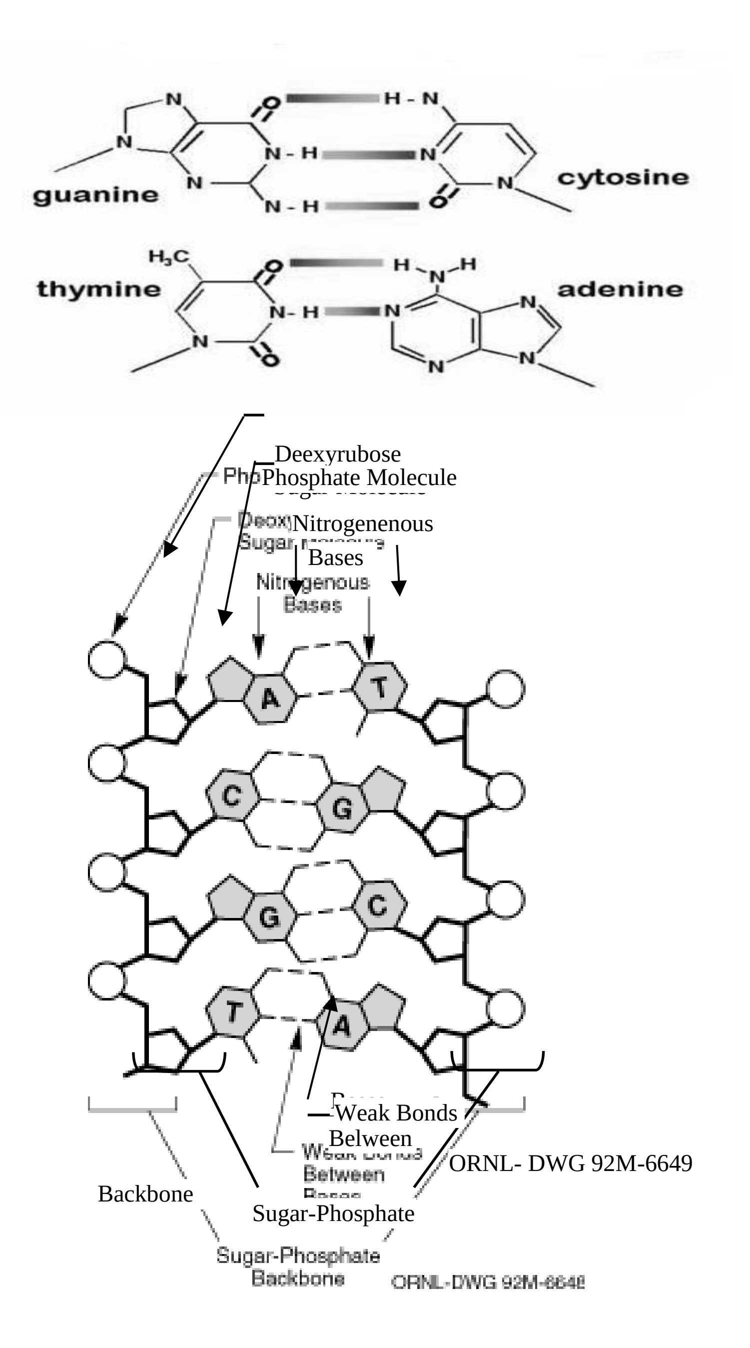
وها الانخفاض في درجة الامتصاص النوعي للاشعة فوق البنفسجية بالنسبة للقواعد الازوتية المتحدة بجزيئات الحمض النووي DNA عن نظيراتها القواعد الحرة نتيجة لتكون روابط هيدروجينية بين القواعد الازوتية المتراكبة الواحد فوق الأخرى في كل من السلسلتين الحلزونيتين للحمض النووي DNA. وهذه الخاصية مفيدة في تقرير درجة الحلزونية (Helicity) للحمض النووي DNA .

وعند تسخين الحمض النووي DNA المبلمر بدرجة كبيرة ببطء فان السلسلتين حلزونيتي الشكل به تبتعدان عن بعضهما وتسمى عملية الابتعاد هذه بعملية انفصال او تشتيت السلسلتين (Melting). وهذا التحول من الشكل الحلزوني ذو السلسلتين الى أي شكل عشوائي يحدث خلال رفع درجة الحرارة عدداً قليلاً من الدرجات ونتيجة لهذا التحول تزداد درجة الامتصاص النوعي. وتسمى درجة الحرارة التي يحدث عندها الزيادة المفاجئة في الامتصاص للأشعة فوق البنفسجية بدرجة حرارة الانفصال (Melting temperature Tm) للحمض النووي .

ولكل نوع من انواع الحمض النووي DNA درجة Tm خاصة به. اما عند اعادة تبريد المحلول ببطء فانه يحدث اعادة لتكوين الشكل الحلزوني ذو السلستين مع امكانية حدوث تبادل بين السلاسل وتسمى ههذه العملية Annealing .

ويلاحظ أن السلسلتين المكونتين للشكل الحلزوني في الحمض النووي DNA متوازيتان ولكنهما معكوستان (Antiparallel) والقواعد الازوتية بهما مزدوجة (Paired) بنظام A مع T و G مع c وهذا التخصص في الازدواج يعتمد على الروابط الهيدروجينية بين القواعد الازوتية فنجد ثلاثة روابط هيدروجينية لكل زوج G - C ورابطتين هيدروجينيتين لكل زوج A – T . انظر شكل (9) و شكل (10) .

شكل (9) نظام الروابط الهيدروجينية


guanine
cytosine
thymine
adenine
Deexyrubose
Phosphate Molecule
Nitrogenenous
Bases
Nitrogenous
Bases
A
T
C
G
G
C
T
A
Weak Bonds
Belween
Between
ORNL- DWG 92M-6649
Backbone
Sugar-Phosphate
Sugar-Phosphate
Backbone
ORNL-DWG 92M-6648

شكل (10) يوضح الترتيب الذي تسير عليه القواعد النيتروجينية

```
—A—T—G—C—G—A—T—C—G—A—T—C—G—C—G—C—T—A—T—G—C—A—
 |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
—T—A—C—G—C—T—A—G—C—T—A—G—C—G—C—G—A—T—A—C—G—T—
```

ويمكن تشتيت سلسلتي الحمض النووي DNA عن بعضهما إذا انخفض رقمpH المحلول عن4 او اذا ارتفع عن11. حيث أن الأحماض النووية عبارة عن الكتروليتات عديدة (Polyelectrolytes) مع وجود شحنة سالبة واحدة لكل وحدة نيوكليوتيدية (هذه الشحنة ناتجة عن تاين الفوسفات ثنائي الاستر) في نطاق pH من 4 الى 11 . بينما عند pH اقل من 4 نجد ان المجموعات الامينية لقواعد الادنين والجوانين والسيتوزين تكتسب بروتوناً مع تحطم نظم الروابط الهيدروجينية . اما عند pH اعلى من 11 فان بروتونات مجموعات الهيدروكسيل على الجوانين والسيتوزين والثايمين (الناتجة من التغيرات الكيتونية الاينولية Keto – enol tautomers) تنفصل مع تحطم الروابط الهيدروجينية .

أما بالنسبة لتأثير الحرارة على الحمض النووي RNA نجد أن الوضع يختلف لان الحمض النووي RNA المستخلص من معظم المصادر يكون ذو سلسلة مفردة (Single – Stranded) مع وجود أماكن قصيرة بها طيات على نفس السلسلة مكونة أماكن بها ازدواجيات بالسلسلة (Double – Stranded regions) لذا فان شكل المنحنى الخاص بتأثير الحرارة على درجة امتصاصه للضوء فوق البنفسجي (Melting profile) يتميز بزيادة قليلة في الامتصاص عند زيادة الحرارة وهذه الزيادة تكون غير حادة .

ويجدر بالذكر أن الصفات الجينية في عدد قليل من أنواع الفيروسات تحمل على الحمض النووي RNA ذو السلسلتين مزدوجتين وان نظام ازدواج القواعد الازوتية به G – C و A – U .

تركيب حامض الرايبو نيوكليكStructure Of RNA

يكون الـ (RNA) بين 5-10% من الوزن الكلي للخلية وهناك 3 أنواع رئيسية من هذا الحامض النووي :

RNA الرسول (Messenger RNA) .

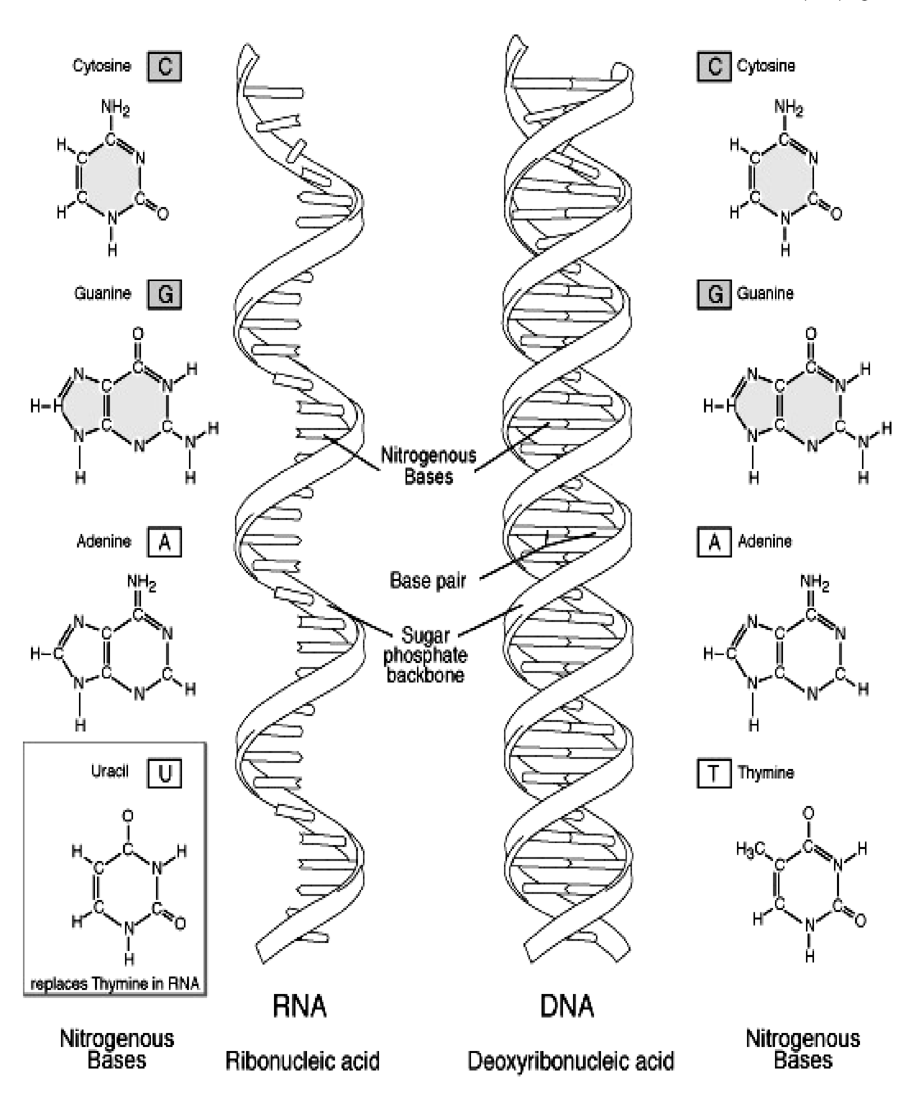
RNA الرايبوسومي (Ribosomal RNA) .

RNA الناقل (Transfer RNA) .

ولكل نوع من الأنواع الثلاثة وزن جزيئي وتركيب خاص به من القواعد النيتروجينية. ويحتوي كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA على القاعدتين الآزوتيتين من البيورين وهما الأدينين Adenine والجوانين Guanine ونجد أيضاً أن كلاً من الحمضيين النوويين DNA و RNA يحتوي على قاعدة آزوتية من نوع البيرميدين وهي سايتوزين Cytosine ولكنهما يختلفان في القاعدة .

الآزوتية الثانية من نوع البيرميدين فبينما يحتوي الحمض النووي RNA على القاعدة الآزوتية يوراسيل Uracil يحتوي الحمض النووي DNA على القاعدة الآزوتية ثايمين Thymine

شكل (11).



شكل(11): يوضح الفرق بيت الحمض النووي DNA و RNA

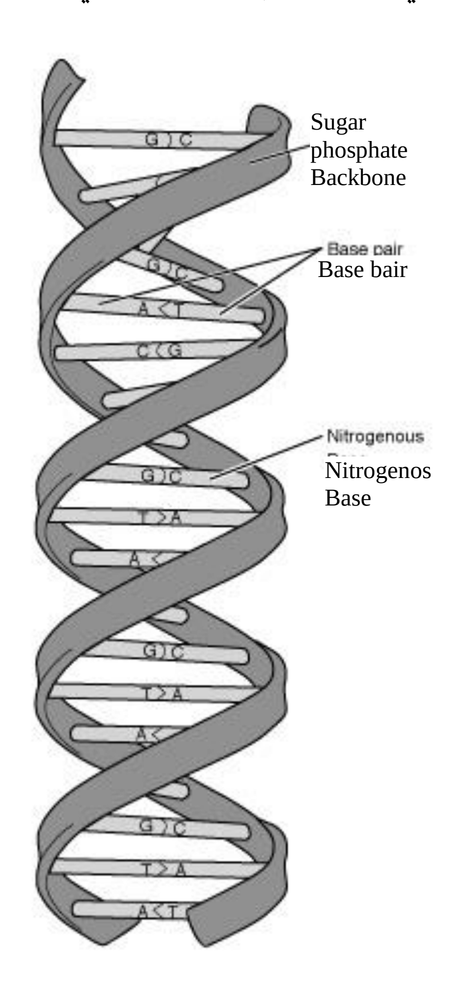
تركيب الحمض النووي الدؤكسي ريبوز Structure Of DNA

لاحظ العالم تشارجاف Chargaff أن نسبة الادنين الى الثايمين تقارب 1 وأيضاً نسبة السيتوزين إلى الجوانين تقارب إلى حد كبير 1 في جزيء الحمض النووي DAN وان هذه النسبة لها اهمية كبيره في ايجاد تركيب هذا الحمض . ولقد وجد بعد ذلك ان نيوكليتيدات الادنين والثايمين يمكن ان تزدوج بواسطة رابطتين هيدروجينيتين بينما السايتوزين والجوانين يمكن ان ينظما بالنسبة لبعضهما بوضع خاص في جزيء الحمض النووي يسمح بتكوين ثلاثة روابط هيدروجينية بينهما شكل(9) و شكل(10) وشكل (11) .

ولقد لاحظ العالم ولكنز Wilkins بانجلترا بستخدام اشعة اكس ان الحمض النووي DNA المستخلص من مصادر مختلفة متماثل الى حد كبير. ومن خلال نتائجه ونتائج العالم تشار جاف اقترح ان جزيء الحمض النووي DAN يتكون من اثنين او اكثر من السلاسل البولي نيوكليتيدية منظمة على شكل حلزوني وان السلاسل البولي ينيوكليتيدية الطويلة تمسك معاً خلال روابط هيدروجينية بين القواعد الازوتية .

وفي عام 1953م وضع العالمان واتسون وكريك Watson & Crick تصميماً لجزيء الحمض النووي DAN شكل (12) وفي اقترح العالمان واتسون وكريك انه يتكون من سلسلتين بولي نيوكليتيديتين ملتفتين حلزونياً (باتجاه اليد اليمنى) وتتكون السلاسل من ديؤكسي - رايبوتيد فوسفات تتصل ببعضهما بواسطة ثنائي استر الفوسفات مع وجود القواعد الازوتية بشكل عامودي على المحور الوسطي لذا نحصل على تركيب خاص للسلسلتين ملتفتين حلزونياً حول محور عام وهذا الحلزون ممسوك معاً بروابط هيدروجينية بين الادينين والثايمين وبين السايتوزين والجوانين وتتخذ السلسلتان وضعاً متعاكساً بالنسبة لبعضهما ، شكل (13).

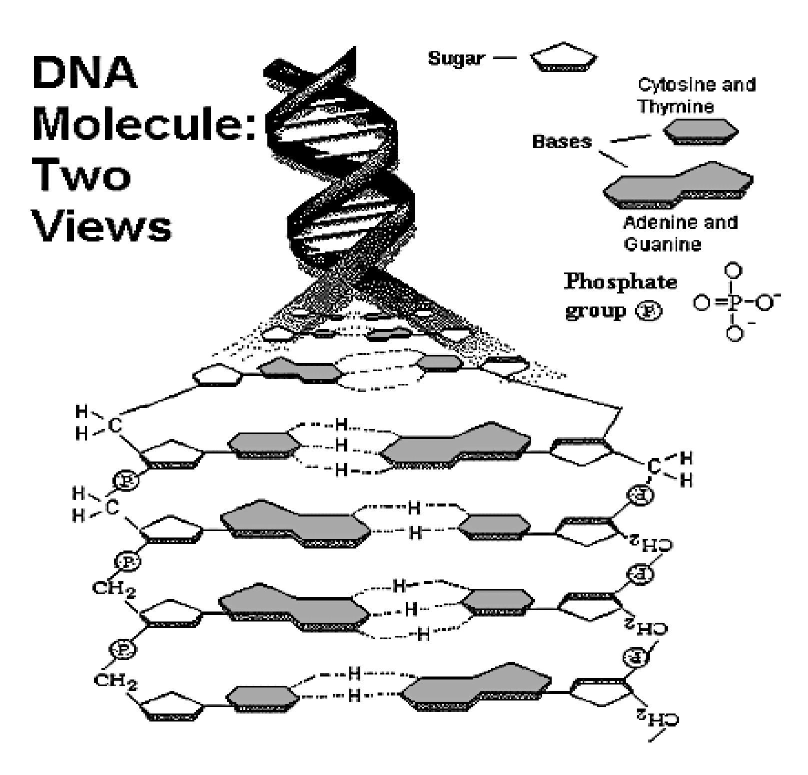
شكل (12) : الشكل الحلزوني ذو السلسلتين للحمض النووي DNA



ونتيجة الدراسات العديدة على أحماض النيوكليك بالأنسجة المختلفة وفي الكائنات الحية المتنوعة اتضح أن كمية DNA الموجودة في نويات الأنسجة المختلفة بأي كائن حي تكون ثابتة ولكنها تختلف من كائن لآخر ، ولم يلاحظ استثناء في هذه القاعدة إلا فيا لخلايا الجنسية التي تكون فردية الكروموسومات وفي هذه الحالة نجد أن كمية DNA الموجودة بها تكون نصف الكمية الموجودة بالخلايا الجسمية ، وفي الخلايا المتعددة الكروموسومات نجد أن كمية DNA تزداد تبعاً لتضاعف العدد الكروموسومي.

وعن طريق التحلل المائي وإستخدام طرق الكروموتوغرافيا المختلفة أمكن فصل القواعد النيتروجينية وتقدير كمية كل منهما ، كما استخدمت طرق أخرى، مثل تحليل منحنى الإنصهار وكثافة الطفو في تقدير كمية الجوانين والسيتوزين معاً ومن هذه الدراسات أمكن تقدير كمية كل من القواعد النيتروجينية في عدد كبير من أحماض الديؤكسي ريبو نيو كليك الموجودة بالكائنات الحية المختلفة.

شكل(13): يوضح تشكيل جزئ الـ DNA



تتابع النيوكليتيدات:

تعتبر طرق تقدير أنواع النيوكليتيدات وكمية كل منها في حمض DNA أسهل بكثير من طرق معرفة تتابع النيوكليتيدات أي ترتيبها في جزئ DNA ويحاول كثير من الباحثين التوصل إلى معرفة تتابع النيوكلتيدات في أحماض النيوكليك المختلفة لما لذلك من أهمية فائقة في فهم الكثير من طرق تنظيم العمليات الحيوية

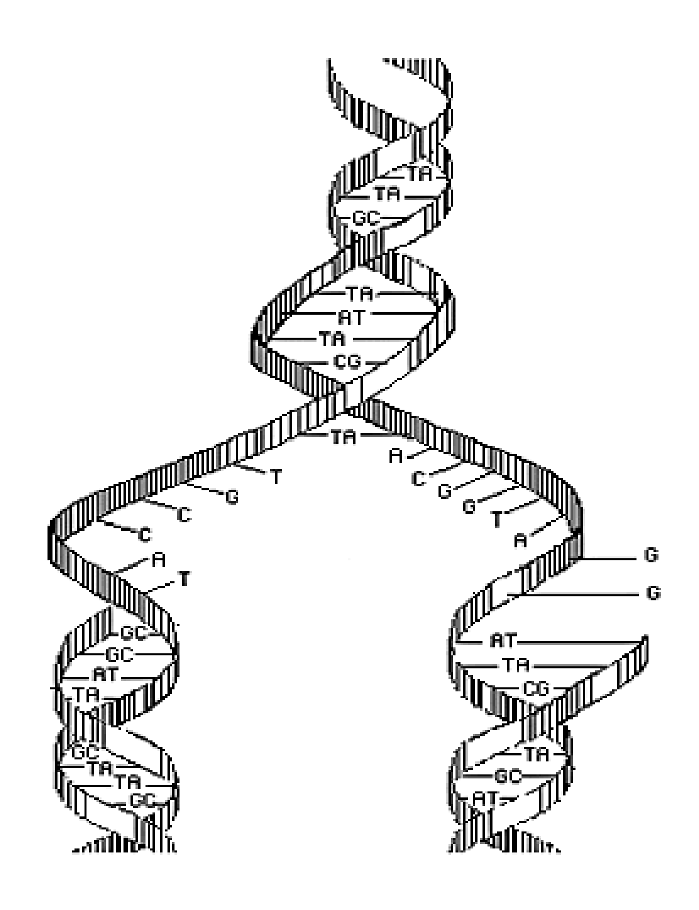
وما يؤدي ذلك إلى إمكان التحكم فيها أو تغييرها. وقد أستخدم في ذلك محموعة من طرق التحلل المائي الحمضي والقاعدي وكذلك التحليل المائي باستخدام أنزيمات مختلفة التخصص ، ومن أهم الطرق المستخدمة في الوقت الحاضر طرق تعتمد على تحليل الجار الملاصق وطرق تعتمد على التهجين مما يوضح البناء الأولي للجزئ.

(طرق تحليل الجار الملاصق) :

وهي تستفيد بما هو معروف عن انزيمات البلمرة الخاصة بالنيوكلتيدات وعن طرق الفصل والتحلل المائي لأحماض الديؤكسي ريبو نيوكليك وعن استخدام النظائر المشعة وقياسها.

(طرق التهجين) :

وتستفيد هذه الطرق بما هو معروف عن (دنترة) أحماض الديؤكسي ريبو نيوكليك بالحرارة ، أي فصل الشريط المزدوج لجزئ DNA الى شرائط مفردة ورجوعها الى طبيعتها بالتبريد البطيء. كما تستفيد بما هو معروف من تقابل القواعد النيتروجينية في أزواج محددة حيث يتقابل الأدينين مع الثايمين ، والجوانين مع السيتوزين ، شكل (14).



شكل(14) : يوضح بداية مرحلة الفصل في جزئ الـ DNA الذي يتم في طريقة التهجين حيث يتم فصل الشريط المزدوج الى شريطين باستخدام الحرارة وارجاعها الى طبيعتها بالتبريد البطيء وبما هو معروف من تقابل القواعد النيتروجينية .

الفصل العشرون

الأسلحة النووية

البيئة والأسلحة النووية... ذلك هو موضوع هذا البحث الذي يُسَلَّط الضوء من خلاله على الأسلحة النووية والدور الذي تلعبه في التأثير على البيئة وتلويثها..أو بمعنى أدق "تدميرها".

وإذ نُورد مصطلح "البيئة" في هذا البحث ، فإننا نعني البيئة بمفهومها الواسع ، باعتبارها مصطلح عام يعبَر عن العناصر الطبيعية والحيوية التي لا دخل للإنسان في وجودها ، بالإضافة إلى العناصر المادية والصناعية التي أوجدها الإنسان ليحاكي بها المجتمع ويحيا على أرض هذا الكوكب. مستشهدين بخصوص ذلك بالتعريف الذي أورده المشرع الأردني من أن البيئة هي "المحيط الذي يشمل الكائنات الحية وغير الحية وما يحتويه من مواد وما يحيط به من هواء وماء وتربة وتفاعلات أي منها وما يقيمه الإنسان من منشآت فيه"(1) ، وقد أكد على هذا التعريف إعلان ستوكهولم لعام 1972 بأن قال بأنها: "كل شيء يحيط بالإنسان"(2) ، حيث تشكل هذه العناصر في مجموعها ما يسمى بالنظام البيئي الذي تتحد فيه جميع العناصر السالفة الذكر وتسير بانتظام واضطراد لتحقق التوازن البيئي.

ثم لا يلبث أن يأتي شبح "التلوث" ملقياً بظلاله فوق النظام البيئي مُفسداً ما فيه من توازن من خلال إحداث خلل أو أكثر في جملة التفاعلات المكونة له. ويمكن تعريف تلوث البيئة بأنه: "أي تغيير في عناصر البيئة مما قد يؤدي بصورة مباشرة أو غير مباشرة إلى الإضرار بالبيئة أو يؤثر سلباً على عناصرها أو يؤثر على ممارسة الإنسان لحياته الطبيعية أو ما يخل بالتوازن الطبيعي"(3) ، مما يحد أو حتى يعدم قدرة البيئة على تجديد مواردها الطبيعية أو تحليل مخلفات الإنسان وناتج نشاطاته المختلفة(4). وبالتأكيد ، هذا كله يؤدي إلى "تدهور البيئة"(5) وليس تلوثها فحسب.

وقد أضحى تلوث البيئة أحد أهم وأكبر المشكلات التي تواجه كوكب الأرض في الوقت الراهن مع العلم بأن تلوث البيئة ليس بوليد اللحظة ، بل هو موجود منذ أكثر من قرن وقد ازداد ظهوره بعد قيام الثورة الصناعية وبعد قيام الحرب العالمية الثانية وما خلفته من دمار. وما زالت آثاره تفتك بالبيئة وتؤدي إلى تدهورها بشكلٍ يفوق قدرتها على ترميم نفسها. الأمر الذي أدى إلى حدوث العديد من الظواهر الغريبة التي يصعب -أو حتى يستحيل- على العلماء والخبراء المتخصصين في كثير من الأحيان إيجاد تفسير منطقي لها ، أو إيجاد حل مناسب لدرء مخاطرها قبل أن تقضي على الكائنات الموجودة على هذا الكوكب. ومثال ذلك ظاهرة الإحتباس الحراري ، وتسارع ذوبان الجليد في قطبَيّ الكرة الأرضية وارتفاع منسوب البحار ، ما يهدد بدمار شامل يحدق بنا خلال العقود القادمة.

هذا بالإضافة إلى تراجع التنوع الحيوي وانتشار العديد من الأوبئة الخطيرة والأمراض المميتة التي لم نسمع بها من قبل ، كجنون البقر وإنفلونزا الطيور ، وآخرهاً إنفلونزا الخنازير!

وبالرغم من أن السبب الرئيسي للتلوث يُعزى إلى ازدياد عدد سكان العالم بشكل هائل -وبالتالي ازدياد النفايات الطبيعية والصناعية- بالإضافة إلى التطور العلمي والصناعي والتقني الذي صاحبه استغلال سلبي للطاقة والمعدات الصناعية والأسلحة الحربية ، إلا أن هناك سبب حقيقي أكبر وأخطر يهدد البيئة ويكاد يكون له دور بارز في جميع أنواع التلوث الأخرى.. إنه "التلوث الإشعاعي" والذي ينتج عن استخدام الطاقة والأسلحة النووية. فالتلوث الإشعاعي يؤدي إلى تلوث الهواء ، التربة ، البحار والمحيطات ، وحتى طبقة الأوزون التي تغلف الأرض. وتكمن خطورة هذا التلوث بأنه لا حدود له ، فما إن وُجِد في منطقة أو حيز ما فسرعان ما سنجده في المناطق المجاورة ومنها إلى المناطق الأبعد. وهذا ما سنتناوله في هذه الدراسة في أربعة فصول. يلقي أولها نظرة عامة على الأسلحة النووية ، بينما يتناول ثانيها الأسلحة النووية وأثرها على البيئة في حالة السلم ، ويليه ثالثها ليبحث ذات الأثر في حالة الحرب. بينما نبحث في التعاون الدولي في مواجهة الأخطار المحدقة بالبيئة بفعل الأسلحة النووية. وفي النهاية ، تقديم لبعض التوصيات والمقترحات البناءة في ذات الموضوع.

الأسلحة النووية يتناول تعريفاً عاماً بالأسلحة النووية وبيان لأنواعها الرئيسية وذلك منه. بينما يتناول كيفية عملها وأبرز مخاطرها.

مفهوم الأسلحة النووية وأنواعها:

تعتبر الأسلحة النووية أحدث أنواع أسلحة الدمار الشامل مقارنةً بالأسلحة البيولوجية والكيميائية ، وهي الأشد فتكاً من بينهم بالكائنات الحية وبالبيئة ككل. كما أن أثارها تتعدى الفترة الزمنية التي يتم استخدامها فيها لتتجاوزها بعشرات السنين غير آبهة بالحدود الجغرافية أو السياسية.

وقد كانت البداية في أوائل القرن الماضي عندما بدأ الإنسان بإكتشاف التركيب الدقيق للذرة 1 ومكوناتها. فبإكتشاف ماهية التفاعلات والحركة داخل الذرة ، وانطلاقاً من مبدأ أن "المادة لا تفنى ولا تستحدث ، بل تتحول من صورة إلى أخرى" ، خطا العالم أولى خطواته على طريق إنتاج الطاقة النووية واستغلالها في الخير والشر على حدِ سواء. فبعد أن كان يتم اللجوء في الحروب والعمليات العسكرية لما يسمى بـ"المتفجرات التقليدية" ، وهي تلك التي تعتمد على حدوث تفاعل كيميائي سريع جداً يتيح للطاقة المصاحبة له أن تتبدد وينجم تكوّن كميات هائلة من الغاز تتمدد بتأثير الحرارة وتدفع ما أمامها مسببة الإنفجار ، وكل ذلك دون أن يطرأ على نواة الذرة أي تغيير يُذكر ،

1 . د. محمد زكي عويس ، أسلحة الدمار الشامل ، سلسلة إقرأ (611) ، دار المعارف ، 1996 ، ص (13).

لم يَعُد هذا النوع من المتفجرات مُجدياً في ظل اكتشاف الطاقة النووية. فتحوّلت الأنظار إلى "المتفجرات النووية" التي تعتمد في انفجارها على طبيعة التغير الذي يطرأ على نواة الذرة ، فإن كان انقساماً في نوى الذرات تولدت عنه الطاقة ، نكون أمام قنبلة نووية. أما إن كان اندماجاً ، فسنكون أمام قنبلة هيدروجينية. وهذان هما نوعان للأسلحة النووية ، ثالثهما هو القنبلة النيوترونية. والمشكلة هي أن التفاعلات النووية تدوم دون توقف فهي تبقى حية لمدة طويلة جداً ، بمعنى أنها تواصل سلسلة من التفاعلات تدوم بدوام وجود اليورانيوم في الذرة 1 .

كيفية عمل الأسلحة النووية ومخاطرها:

لم يكن الإنسان يدرك مدى الخطر المحدق به وبما حوله عندما طوّر الأسلحة النووية واستخدمها لأول مرة. فحتى صانعوها لم يكن لديهم أدنى فكرة عن هول قوتها المدمرة. كان ذلك واضحاً في رد فعل فريق البحث العلمي الأمريكي الذي قام بإجراء أول تجربة تفجير نووي في تاريخ البشرية في صحراء ترينتي للتجارب بولاية نيومكسيكو في 16 تموز 1945. وكان من أبرز أعضاء هذا الفريق العالم الأمريكي يوليوس أوبنهايمر الملقَّب بـ"أبي القنبلة" ، بالإضافة لعدد من علماء الذرة المتخصصين.

1 . د. محمد زكي عويس ، مرجع سابق ، ص (15-14).

وبالرغم من مدى علمهم جميعاً بالذرة وما ينشأ عن تفاعلاتها ، إلا أنهم لدى إجراء التفجير وانطلاق المارد المدمر ، وقفوا مذهولين من هول المنظر ، وصاح "أبو القنبلة" ذاك: "يا إلهي.. ماذا صنعت؟!"1. وتتمثل الخصائص التدميرية للقنابل النووية بأنواعها في ثلاثة آثار: الإنفجار ، الحرارة ، والإشعاع. ناهيك عن الغبار الذري2 والدخان الكثيف اللذان يغمران مكان الإنفجار لسنين عديدة وعلى مساحات شاسعة. فبدءاً بالإنفجار ، فإن الطاقة الناتجة عنه تحوّل المواد المستخدمة إلى غاز وبالتالي ينتج ضغط هائل ورياح شديدة السرعة تتكون نتيجة التمدد المفاجئ. يلي ذلك لمعان وميض وهاج أقوى من ضوء الشمس ، وتصل درجة الحرارة إلى عشرة ملايين درجة مئوية3-وهي بذلك أعلى من درجة حرارة باطن الشمس- أما بالنسبة للإشعاع ، فتنطلق موجة قوية عاتية من الإشعاعات المميتة التي تبعثر الأتربة حيث تختلط هذه الأخيرة بها وبالتالي تكتسب خصائصها الإشعاعية وتباشر عملها في التدمير والخراب.

---

1 . موسى زناد ، كابوس الحرب النووية والمصير البشري ، دار القادسية ، بغداد 1985 ، ص (11).

2 . د. محمد زكي عويس ، مرجع سابق ، ص (22) ، الغبار الذري هو: "مجموعات هائلة من الرقائق المشعة المختلفة الحجم والصفات منها ما مصدره مادة القنابل نفسها ومنها أتربة اكتسبت خاصية الإشعاع باندماجها في عمليات التفجير واختلاطها بالإشعاعات أثناء الإنفجار النووي. والغبار النووي قد يبقى عالقاً في الفضاء سنوات عديدة".

3 . د. محمد زكي عويس ، مرجع سابق ، ص (20).

هذا وتتعدد مخاطر تلك الأسلحة العمياء بتعدد أنواعها. فالقنبلة النووية تحوي أشعة كفيلة بإتلاف طبقات الجلد وجعلها تتساقط الواحدة تلو الأخرى ، وإتلاف أنسجة الجسم الداخلية ، بالإضافة إلى أضرار بالغة تفني الكائن الحي بالتدريج ، كالأمراض الوراثية والحروق البالغة والسرطانات وفقر الدم ، هذا إذا انتظرت على الكائن الحي ، ولم تودي به على الفور. أما القنبلة الهيدروجينية ، فبفعل الحرارة الهائلة التي تولِّدها تستطيع تدمير ما يعترض طريقها سواء أكانت كائنات حية أم غير ذلك. يليها القنبلة النيوترونية ، والتي لا تدمر المباني أو المنشآت ، إنما تقتل جميع الكائنات الحية على الفور بفعل الإشعاع المتولد عنها والذي يخترق الأجسام الحية.

الأسلحة النووية وأثرها على البيئة في حالة السلم:

يتناول فيه التجارب النووية وتأثيراتها ، مروراً بآثار التجارب النووية الفرنسية على الأراضي الجزائرية ، وبعض أهم المفاعلات النووية. بينما يتناول في الاستخدامات السلمية للطاقة النووية. يليه التطرق للنفايات النووية وكيفية التخلص منها.

التجارب النووية:

بالرغم من أن الاتجاهات القانونية السائدة في المجتمع الدولي تميل إلى حظر التجارب النووية لما لها من آثار سلبية على البيئة تتسبب بها الإشعاعات النووية الصادرة إما عن التفاعلات النووية نفسها أو عن النفايات النووية التي تخلفها ، إلا أن التطبيق العملي لهذا الحظر يسير بخطىً بطيئة لا تتناسب في سرعتها مع سرعة وقوة الخطر الذي يتربص بالبيئة مع كل تفاعل نووي أياً كان الغرض منه.

وتختلف التجارب النووية باختلاف الغرض منها. فهناك التجارب النووية العسكرية كتلك التي تُجرى على القنابل النووية للتأكد من مدى تأثيرها وفتكها لغايات استخدامها في الحروب. مثال ذلك القنبلتان النوويتان اللتان تم إلقاءهما على مدينتي هيروشيما وناجازاكي. حيث تم تجريب قنبلة مماثلة وسط صحراء ترينتي في نيومكسيكو قبل ذلك بأقل من شهرٍ واحد ولمّا تأكدت الولايات المتحدة الأمريكية من فاعلية تلك القنبلة سارعت باستخدامها لإجبار اليابان على الإستسلام والرضوخ لها.

كذلك الجزائر كان لها نصيب من التجارب النووية. حيث قامت فرنسا بإجراء (17) تجربة نووية في مطلع الستينات من القرن الماضي في مدينتي "رقان" و "عين إينكر" جنوبي الجزائر.

استغلت فيها فرنسا في ذلك الوقت انتشار الجهل والفقر والبطالة في تلك المناطق ، بل وسَخَّرت حوالي (3500) عاملاً جزائرياً للعمل ليلاً نهاراً لمساعدة الفرنسيين في الإعداد للتجارب النووية وفي تجهيز مكان التفجير وتعبيد الطريق بينه وبين ثكنتهم العسكرية. كانوا يسندون للجزائرين أشق المهام مقارنةً بالعمال الفرنسين الـ (6500) المستخدمين في نفس المشروع. وفي خلال ثلاث سنوات كان كلُّ شيء جاهزاً للبدء بالتفجيرات.

غداً ستنفجر القنبلة ، فلا يخرج أحد من منزله ، أغمضوا أعينكم ولا تنظروا في السماء. وبلّغوا هذا إلى أهاليكم وجيرانكم".. هذه كانت العبارات التي قالها الفرنسيون للجزائيين في الليلة التي سبقت تفجير القنبلة الأولى صباح يوم 13 شباط 1960.

وعلى الرغم من علم سكان المنطقة بإجراء تجربة نووية وبحصول تفجير في ذلك اليوم إلا أنهم لم يتوقعوا أن يكون مرعباً لهذه الدرجة. كان وقع الإنفجار أضخم مما تخيلوا فقد فاق قوة تفجير هيروشيا بثلاثة أضعاف، زُلزِلَت الأرض واسودت السماء حتى ظن الجزائريون أن الساعة قد حانت. كانت هذه هي البداية للمعاناة التي ما زال سكان تلك المناطق يعانون منها حتى الآن جيلاً بعد جيل. ولم تنتهي التجارب النووية الفرنسية عند هذا الحد ، بل أُجريت ثلاثة تجارب أخرى في نفس المدينة خلال السنتين اللاحقتين للتفجير الأول. انطلقت بعدها فرنسا إلى منطقة "عين إينكر" أقصى جنوبي الجزائر وأجرت فيها (13) عملية تفجير نووية جوفية.

حصدت التجارب النووية الفرنسية في الجزائر عشرات الآلاف من الأرواح ، وتسببت بتشوهات وإعاقات وأمراض لا تزال تتوارثها الأجيال حتى بعد مرور نصف قرن. فبالإضافة لمرض السرطان القاتل ، انتشر العمى والرمد الحبيبي في المنطقة الأمر الذي أدى بالكثيرين لفقد أبصارهم. ومما زاد في حجم الخسائر البشرية أن السلطات الفرنسية جاءت بحوالي (150) أسيراً جزائرياً إلى المنطقة لدراسة أثر الإشعاعات النووية عليهم بعد تفجير قنابل ذات قوى هائلة وصل امتداد إشعاعاتها النووية إلى (700) كم. بالإضافة لحوالي (42) ألف جزائري استُغِّلوا كفئران تجارب خلال التفجيرات التي تمت ما بين شباط وحتى كانون أول لعام 1960. هذا بالنسبة للخسائر البشرية ، أما البيئة ، فلم تسلم هي الأخرى. فقد تسببت تلك التجارب بتغيير مناخ المنطقة وتشوه السلالات الحيوانية وبالتالي تراجع الثروة الحيوانية ، وتدهور التنوع الحيوي. هذا وتراجعت الزراعة والمحاصيل بشكل كبير بسبب احتراق مساحات واسعة من الأراضي بفعل الإشعاعات ، وأضحت الكثير من الأشجار إما عقيمة وإما تنتج ثماراً غريبة الشكل. لتصبح بعدها تلك المناطق عاجزة عن تحقيق الإكتفاء الذاتي لسكانها بعد أن كانت من المناطق المصدرة للحبوب والطماطم والتمور إلى أنحاء العالم.

ولكن ، يبدو أن فرنسا بدأت تشعر مؤخراً بتأنيب الضمير ، حيث قررت مطلع العام الحالي أن تمنح تعويضاً مادياً لأهالي تلك المناطق. إلا أن هذا القرار لم يلقَ الترحيب من قبل الكثيرين ممن لا زال صوت الإنفجار يدوّي في آذانهم حتى الآن ، أو لا زالت أعينهم ترى جمال وجوه أبناءهم وأحفادهم مشوهاً. فليس هناك تعويضاً مادياً من شأنه أن يُنسي هؤلاء الناس المعاناة والدمار اللذان سببتهما لهم فرنسا بعبثها بأراضيهم وأرواحهم.

أما التجارب النووية التي تُجرى لغايات البحوث العلمية والإكتشافات بغرض تطوير استخدام التفاعلات الذرية في توليد الطاقة للاستخدامات السلمية -والتي تتم داخل مفاعلات ومحطات نووية أعدت خصيصاً لهذه الغاية- فهي أيضاً محفوفة بالمخاطر التي تهدد البيئة شأنها في ذلك شأن الأسلحة النووية.

وبين تَضارُب الآراء حول ضرورة إيجاد مصادر طاقة بديلة عن المصادر الطبيعية التي شارفت على النضوب ، وحول تبني خيار استغلال التفاعلات الذرية لتكون هي هذا البديل ، تبقى هذه الأخيرة ناقوس خطر يدق مع كل تفاعل نووي. فالمفاعلات النووية التي تُجرى بداخلها هذه التجارب تظل مهددة طوال الوقت إما بتسرب الإشعاع منها أو بحدوث إنفجار يصاحبه تلوث إشعاعي هائل يبيد البشرية. حتى الدول المتقدمة لم تستطع أن تأمن على نفسها من هذا الخطر عندما داهم مفاعلاتها النووية.

فكان في حادثة التسرب الإشعاعي من محطة "ثري مايل آيلاند" النووية في ولاية بنسيلفينيا الأمريكية في 28 آذار 1979 ما أثار حفيظة العالَم ضد الطاقة النووية بالرغم من أن هذه الحادثة لم تسفر عن خسائر بشرية ، نظراً لأن الخلل الذي حصل في المفاعل أدى إلى انصهار قلب المفاعل فقط دون أن يتعداه إلى المحيط الخارجي. نجم عن ذلك تسرباً إشعاعياً ولكن لحسن الحظ لم ينفجر المفاعل النووي.

لم يكن الحال مشابهاً بالنسبة لروسيا –الإتحاد السوفييتي آنذاك- ففي 26 نيسان 1986 ، أدى الخلل الذي حصل في المفاعل النووي الرابع في محطة "تشيرنوبل" النووية في مدينة أوكرانيا إلى حدوث أسوأ كارثة نووية في تاريخ البشرية أجمع(1). قيل بدايةً أن الحادث نتج عن خطأ في تشغيل المفاعل أثناء إجراء التجربة النووية ، ثم تبين بعد ذلك أنه ناتج عن خطأ في تصميم المفاعل نفسه بالإضافة عدم إحاطة مُشغِّلي المفاعل بكافة خصائصه حيث بقي بعضها طي الكتمان كأسرار عسكرية ؛ وكذلك عدم التقيد التام بتدابير الأمان اللازمة خلال إجراء التجربة وتشغيل المفاعل. علماً بأن هذا المفاعل كان لا زال حديثاً حيث تمت إضافته إلى المحطة النووية قبل ثلاثة أعوام فقط من إنفجاره.

انفجر المفاعل ، وأدى ذلك إلى انبعاث حوالي (7) أطنان من المواد المشعة إلى مساحات شاسعة جداً تخطت المدن الروسية لتصل إلى دول أوروبا ومناطق أخرى من العالم. زاد التلوث الإشعاعي الذي انتشر آنذاك بحوالي (400) ضعف عن التلوث الذي نجم عن تفجير قنبلة هيروشيما.

أصيب الكثيرين بحروقٍ بالغة ، وتغلغل مرض السرطان بأجساد الآلاف من الروس والأوروبيين. غالبية المتضررين كانوا من رجال الإطفاء وأفراد الجيش والعمال الذي هرعوا إلى إخماد ألسنة النار الملتهبة وكُلِّفوا بتنظيف المكان من آثار الإنفجار. لم تُعلمهم السلطات آنذاك بالخطر الموجود بذلك المكان كما لم يتم تزويدهم بأي معدات أو ملابس خاصة للوقاية من الإشعاع. قاموا هؤلاء بجمع مخلفات الإنفجار وإعادتها إلى داخل المفاعل نفسه ليتم بعدها طمره بأطنان من الرمل وبناء هيكل من الصلب فوقه بغرض إحكام إغلاقه.

المئات لقوا حتفهم جراء تعرضهم للإشعاع النووي. حتى الأطفال كان لهم نصيب من ذلك ، حيث تَفَشَّى سرطان الغدة الدرقية لدى حوالي (1800) طفل خلال فترة قصيرة بسبب تلوث غذاءهم باليود المشع. دُمِّرت البيئة المحيطة بالكامل على مساحة (10) كم حول المفاعل وتم إجلاء سكان المناطق المجاورة على مساحة (30) كم حول المفاعل لِيَخلو المكان بعدها من أي أثر للحياة. وبعد فترة من الزمن ، ظهرت بعض النباتات والحيوانات غريبة الشكل مما دفع بالبعض إلى تسمية المكان بـ"غابة العجائب!".

لم تتوقف محطة تشيرنوبل عن العمل بعد الإنفجار ، بل عادت لتشغيل مفاعلاتها الثلاث المتبقية لتعوِّض ما عانته من نقص في الطاقة. ثم لم تلبث أن تخسر مفاعلها الثاني في عام 1991 إثرَ نشوب حريقٍ فيه أدى إلى حصول أضرار لا يمكن إصلاحها. بعدها بأعوام قليلة وتحديداً في عام 1996 تم إغلاق المفاعل الثالث في المحطة بناءَ على إتفاق بين حكومة أوكرانيا والوكالة الدولية للطاقة الذرية. وبقي الحال كما هو عليه حتى عام 2000 عندما أغلق الرئيس الأوكراني المفاعل الأخير بنفسه ، وأُغلقت المحطة بأكملها تماماً.

ولا يسعنا سوى القول بأن المفاعلات النووية تبقى سلاحاً ذو حدين. فبالرغم من أهميتها العظمى في توليد الطاقة الكهربائية والحرارية إلا أنه لا يمكن التنبؤ أبداً باللحظة التي تثور فيها غاضبة لتبيد ما حولها. وللأسف ، ذلك هو ثمن تبني خيار استخدام الطاقة النووية ، الذي لا يقتصر دفعه فقط على من يستخدمونها فعلياً.. بل تُجبر على دفعه البشرية أجمع.

الطاقة النووية واستخداماتها السلمية:

يمكن القول بأن الطاقة النووية سلاحٌ ذو حدين ، فتارةً نجدها قوة مدمرة تجتاح مظاهر الحياة على هذا الكوكب ، وتارةً أخرى نجدها تدعم التقدم الصناعي والتكنولوجي وتغطي احتياجات العالم من الطاقة ،

سواء أكانت طاقة حرارية أم كهربائية. وتزداد أهميتها يوماً تلو الآخر بسبب نضوب المصادر الطبيعية التي كان يعتمد عليها العالم للحصول على حاجته من الطاقة.

وقد استُخدِمت الطاقة النووية لأغراضٍ سلميةٍ عدة ، نذكر منها(1):

استخدام الطاقة النووية في إزالة ملوحة الماء لإنتاج ماء عذب ، ويتم ذلك من خلال محطات نووية تعمل على تحلية مياه البحر بإزالة ملوحتها بتقطيرها عبر عدة مبخرات وميضية. وتعتبر مثل هذه المحطات حلاً عملياً في ظل الظروف الإقتصادية العالمية لكونها لا تحتاج في تشغيلها إلى النفط.

استخدام الطاقة النووية لإنتاج طاقة حرارية ، حيث يتم استغلال الحرارة التي تطردها المحطات النووية لغايات التدفئة وتوليد طاقة حرارية. وقد كانت السويد أول من بادر في هذا المجال مستغلةً المفاعلات النووية لتزويد ما يقارب (50) مدينة من مدنها بالتدفئة والمياه الساخنة صيفاً وشتاءَ.

استخدام الطاقة النووية لإنتاج طاقة كهربائية ، حيث تم تطوير محطات نووية مزدوجة ، أي تنتج طاقة كهربائية وحرارية في آن واحد. وبذلك تسد احتياجات الدول الصناعية المتزايدة للكهرباء.

استخدام الطاقة النووية في محركات السفن والغواصات ، وبدأ ذلك بقيام الولايات المتحدة الأمريكية وللمرة الأولى باستخدام محركات دفع تعمل بالطاقة النووية في أول غواصة ذرية عسكرية عام 1954. توالت بعدها السفن والغواصات وكاسحات الجليد التي تعمل بواسطة هذا النوع من المحركات. وأصبحت تُصَنَّع لدى العديد من الدول كالولايات المتحدة ، روسيا ، بريطانيا ، فرنسا ، ألمانيا واليابان.

استخدام الطاقة النووية في الطائرات والصواريخ النووية(2) ، حيث يمكن تزويد الطائرات النفاثة والصواريخ النووية بمفاعل يتناسب مع حجمها ويزودها بالوقود النووي وبذلك يساعدها على الطيران بسرعة تزيد على سرعة الصوت ولمسافات طويلة جداً مما مكَّن العالم من السفر إلى الفضاء الخارجي.

وتبقى الطاقة النووية على الرغم من عِظَم فائدتها تؤثر سلباً على هذا الكوكب. فبعيداً عن خطر انفجار المفاعلات النووية ، تبقى لدينا مشكلة الفضلات النووية وكيفية التخلص منها.

الفضلات النووية:

لا تنتهي مخاطر الطاقة النووية عند حد استخدامها الفعلي ، سواء أكان سلمياً أم حربياً. بل تتعداه لتبقى متصلة بكل ما ينتج عنها من مخلفات أو فضلات. حيث تحتفظ هذه الفضلات بالخصائص الإشعاعية السامة التي كانت لها منذ بداية التفاعل النووي ، وتستمر في تأثيراتها التدميرية لعشرات السنين.

وقد شكّلت الفضلات النووية أزمة على الصعيد العالمي نظراً لكون التخلص منها بأي طريقةٍ كانت لا يزال يلوّث البيئة ويضر بالكائنات الحية الموجودة ولو على بعد عدة كيلومترات من أماكن هذه الفضلات. وللأسف، لجأت بعض الدول الصناعية المتقدمة إلى طمر نفاياتها النووية -المخزنة في براميل معدة خصيصاً لذلك- في باطن الأرض دون أن تراعي اختيار المكان المناسب لذلك. فكانت دول الشمال المتقدمة تطمر نفاياتها النووية في أراضي دول الجنوب النامية مقابل حصول الأخيرة على الدعم المادي. ولم تستطع عمليات الطمر في باطن الأرض منع مياه الأمطار من التسرب وصولاً إلى تلك النفايات السامة وبالتالي تلويث المياه الجوفية بالإشعاعات الذرية. إضافةً إلى أن هذا يؤثر أيضاً في طبقات الأرض والتربة وبالتالي يؤثر في الثروة النباتية والأراضي الزراعية وفي الثروة الحيوانية كذلك.

البعض الآخر من هذه الدول كان يعمل على إخراج النفايات النووية خارج حدودها تماماً من خلال نقلها على متن سفن خاصة وإلقاءها في مياه سواحل إفريقيا أو البحر الأحمر. أما ما كان أسوأ من ذلك ، فتمثّل في تزييف أشكال ومسميات النفايات النووية التي تم إرسالها من قبل الدول المتقدمة إلى الدول النامية. فعلى سبيل المثال ، تم إرسال رماد من مدينة "فيلادلفيا" الأمريكية إلى "هايتي" على أنه سماد ، وإلى "غينيا" على أنها مواد لصناعة الطوب. بالإضافة إلى شحنة من المبيدات الحشرية منتهية الصلاحية تم إرسالها من قبل شركة أمريكية إلى الهند

وكوريا الجنوبية ونيجيريا على أنها مواد كيميائية نقية. حيث تستغل الدول المتقدمة فقر الدول النامية وديونها المتراكمة لتبادلها بالنفايات النووية السامة التي يدوم مفعولها إلى أمد بعيد.

وقد تكشفت مع مرور الوقت الآثار التدميرية لتلك السموم ، حيث بدأت الأمراض العضوية ، العقلية والنفسية بالظهور ، وبدأت الأشجار تتلف والكائنات الحية تموت. وعندها فقط ، أدركت تلك الدول النامية الخطر الذي ألحقته بسكانها وببيئتها مقابل حفنة نقود.

الأسلحة النووية وأثرها على البيئة في حالة الحرب:

نتعرض فيه لدور محكمة العدل الدولية في مواجهة الأسلحة النووية من خلال الفتوى التي أصدرتها بشأن مشروعية التهديد بالأسلحة النووية أو استخدامها. ثم نُتبِع ذلك بأبرز الكوارث النووية الحربية (هيروشيما وناجازاكي)

دور محكمة العدل الدولية في مواجهة الأسلحة النووية:

"هل التهديد بالأسلحة النووية أو استخدامها في أي ظرف من الظروف يكون مسموحاً به بموجب القانون الدولي؟" كانت هذه هي المسألة التي طرحتها الجمعية العامة للأمم المتحدة أمام محكمة العدل الدولية بعد أن أدركت أن استمرار وجود وتطوير الأسلحة النووية يُعرَض الإنسانية لمخاطر جسيمة ويهدد السلامة الإقليمية لأي دولة. حيث أصدرت المحكمة الموقرة فتواها بهذا الشأن في 8 تموز 1996

لِتُقر بأنه ليس هناك في القانون الدولي العرفي أو الإتفاقي ما يجيز التهديد بالأسلحة النووية أو استخدامها كما لا يوجد أيضاً حظر عام وشامل لذلك. ولكن ينبغي أن يبقى التهديد بالأسلحة النووية أو استخدامها متماشياً مع القوانين الدولية المُطبّقة في حالات النزاع المسلح وبما لا يتعارض مع أحكام ميثاق الأمم المتحدة وإلا كان ذلك غير مشروعاً. كما يجب مواصلة العمل والمفاوضات بشأن نزع السلاح النووي تحت رقابة دولية صارمة(1).

كما سلَّمت المحكمة بأن البيئة مهددة يومياً طالما أن هناك أسلحة نووية. وأكدت على وجود القانون البيئي العرفي عندما نصّت على أن احترام بيئة الدول هو جزء من القانون الدولي المتصل بالبيئة وبالتالي ويجب أخذ ذلك في الحسبان عند السعي لتحقيق الأهداف العسكرية في النزاعات المسلحة(2). هذا وقد أخذت المحكمة الموقرة بعين الإعتبار الخصائص الفريدة للأسلحة النووية وقدرتها على التدمير وإحداث آلامٍ لا حصر لها. بالإضافة إلى إضرارها بالأجيال القادمة كَونها أجهزة تفجيرية تطلق كميات هائلة من الحرارة والطاقة والإشعاع طويل الأمد مما يجعلها أكثر ضرراً من أنواع الأسلحة الأخرى خاصةً أن القوة التدميرية لها لا يمكن احتواؤها مكانياً ولا زمنياً. وتؤثر في الصحة والزراعة والموارد الطبيعية والسكان على مساحات شاسعة.

إضافة إلى أن الإشعاع يضر بالبيئة والأجيال في المستقبل ويتسبب بأمراض وتشوهات جينية(3). مما يؤكد على أن الآثار التدميرية المفرطة التي تخلفها الأسلحة النووية لا تتناسب أبداً مع قيمة الأهداف العسكرية المرجو تحقيقها مهما بلغت هذه الأهداف.

في ضوء هذا القرار أصدر قضاة محكمة العدل الدولية آراءَ متباينة نذكر منها رأي القاضي "فيراري برافو Ferrari Bravo" الذي رأى أنه كان يجدر إعمال قاعدة حظر الأسلحة النووية وإزالتها بكافة أشكالها حيث بُنِيت هذه القاعدة بالأساس على قرارات الجمعية العامة ولكن للأسف حالت الحرب الباردة ومفهوم الردع النووي الذي أوجدته دون تطور هذه القاعدة ، مما ساعد الدول الحائزة لها على الإبقاء عليها.

كذلك القاضي "كوروما Koroma" ، رأى لدى تحليله لبعض الأدلة والدراسات المعنية أن الأسلحة النووية من شأنها أن تُهلك الملايين من الناس دون التمييز بين المدنيين والعسكريين ، وأن تتسبب لمن يظل على قيد الحياة بإصابات بليغة. كما تؤثر بالأجيال القادمة و تُلَوِّث البيئة والغذاء والماء بأشعتها الذرية وبالتالي تمنع عن الأحياء الضرورات الأساسية لبقاءهم. وفي كل ذلك مخالفةً لإتفاقيات جنيف لعام 1949 والبروتوكول الملحق الأول لعام 1977. لذا فاستخدام هذا النوع من الأسلحة أمر غير مشروع.

أما القاضي "ويرامانتري Weeramantry" فأشار بأن استخدام الأسلحة النووية أو التهديد بها أمر غير مشروع أياً كانت الظروف نظراً لما فيه من إنكارٍ للإنسانية وانتهاكٍ للقانون الدولي. ويضيف أن عدم وجود معاهدات وقوانين تحظر صراحةً استخدام الأسلحة النووية لا يعني إغفال النظر عن مبادئ القانون الدولي عموماً والدولي الإنساني تحديداً لبيان مشروعية استخدام هذا النوع من الأسلحة المدمرة. من هذه المبادئ نذكر مبدأ "حظر التسبب في معاناة غير ضرورية" ومبدأ "التناسب" ، "التمييز بين المقاتلين والمدنيين" ، "عدم إلحاق الضرر بالدول المحايدة" ، "حظر إلحاق أضرار دائمة وشديدة بالبيئة" ، و"حظر الإبادة الجماعية". بالإضافة لمبادئ قانون حقوق الإنسان. كما لا يمكن تصور وجود نظام قانوني يتضمن أحكاماً تضفي المشروعية على عمل من شأنه تدمير حضارة برمتها يعتبر ذلك النظام جزءاً منها.

أكد كذلك على أن الخصائص الفريدة للأسلحة النووية تجعلها أكثر فتكاً ووحشية من غيرها من الأسلحة. فاستخدامها يؤدي إلى نشر السرطانات والأمراض القاتلة بين الأجيال الموجودة آنذاك والأجيال اللاحقة على مدى عقودٍ طويلة. فنرى التشوهات والأمراض العقلية والوراثية تتغلغل في أجساد الأبناء والأحفاد من سلالات الآباء والأجداد الذي تعرضوا للغبار والإشعاع الذري.

وهذا ليس فقط على صعيد بني البشر بل أيضاً نجد أن الثروة الزراعية والحيوانية تتضرر هي أيضاً فتنتج نباتات وحيوانات غريبة الشكل. سواء في الدول التي تعرضت للكارثة أم في الدول المجاورة لها. كما تتعرض البيئة إلى مستوياتٍ مُهلكة من الحرارة والدخان الكثيف المحمل بالغبار والإشعاع الذري ، الذي قد يتسبب بهطول أمطار نووية سامة.

كوارث الحرب النووية:

بات من البديهي أن يتبادر إلى أذهاننا فور سماعنا لمصطلح "الأسلحة النووية" صور كارثتيّ هيروشيما وناجازاكي(1) ، المدينتان اليابانيتان اللتان تحولتا بما عليهما إلى رماد خلال ثوانٍ معدودة. ففي صباح يوم الإثنين الموافق 6 آب 1945 ، أشرقت الشمس على مدينة هيروشيما ذات السبعة أميال والبالغ عدد سكانها حوالي (480) ألفاً. إلا أن هذا اليوم أبداً لم يكن كسائر الأيام ، بل كان وللأسف يوماً ستذكره اليابان إلى الأبد وهي تبكي آلامه.

حلقت قاذفة القنابل الأمريكية في سماء هيروشيما على ارتفاع منخفض ، وما أن أحكمت الهدف حتى ألقت بقنبلتها النووية التي تزن حوالي (4.5) طن نحوه وانطلقت مبتعدةً بأقصى سرعة. وخلال أقل من دقيقتين على إطلاقها انفجرت القنبلة لتهز المدينة وسط كرة من النار الملتهبة التي بلغت درجة حرارتها (50) مليون درجة مئوية –

أي ما يزيد على ضعف حرارة قلب الشمس- انخفضت بعدها لتصل إلى (300) درجة مئوية ، ثم بدأت تتوالى توابع الإنفجار. فسرعان ما تلبدت السماء بسحابة من الدخان الكثيف الذي تلاه هطول أمطارٍ شديدة مثقلة بالغبار الذري والإشعاعات غطت المدينة على مساحة دائرة قطرها (5) كم ، واختفت المدينة بأكملها في ثوانٍ معدودة. عانى الآلاف من حروق وجروح قاتلة وتساقط الشعر وانعدام الشهية -بسبب التسمم الإشعاعي- وانتشرت على أجسادهم بقع نزفية وتحللت جلودهم. وهؤلاء بالطبع هم ممن كانوا أكثر حظاً من غيرهم بأن كانوا بعيدين قليلاً عن مكان الإنفجار. فمن كان قريباً منه تبخر على الفور بفعل الحرارة الهائلة ، أو قتله الإشعاع الذري الذي كان يعد قاتلاً حتى على مسافة (2) كم من موقعه. حصيلة هذا الدمار شملت (130) ألف قتيل ، ودمار (50) ألف منزل ، وتلاشي أربعة أميال كاملة من مساحة المدينة.

لم تستفق اليابان من ضربتها الأولى حتى تلقت الثانية على مدينة ناجازاكي صباح يوم 9 آب 1945 . كانت الخسائر هذه المرة أقل نسبياً من سابقتها ، ويُعزى ذلك إلى الموقع الجغرافي للمدينة كونها محاطة بالجبال التي امتصت جزء كبير من قوة الإنفجار. ومع ذلك ، بلغ عدد ضحايا تلك الكارثة (69) ألفاً منهم (26) ألف من القتلى. هذا وتُعزى الآلاف من حالات التشوه والأمراض الوراثية وأمراض السرطان المنتشرة حتى وقتنا هذا في مناطق الإنفجارين وما حولهما إلى الإشعاع الذري السام الذي تسببت بها الحرب النووية على اليابان قبل أكثر من نصف قرن.

التعاون الدولي في مواجهة الأخطار المحدقة بالبيئة بفعل الأسلحة النووية:

يبحث في دور المجتمع الدولي في مواجهة الأخطار المحدقة بالبيئة وخصوصاً تلك المرتبطة بالأسلحة النووية. فيتناول نظرة إلى بعض الإتفاقيات الخاصة بحماية البيئة من الأسلحة النووية ، ثم يتحدث عن المناطق الخالية منها.

الإتفاقيات والمعاهدات الخاصة بحماية البيئة من الأسلحة النووية

نحو درء مخاطر وتهديدات الأسلحة النووية عن البيئة ، تضافرت الجهود في المجتمع الدولي لإيجاد الحلول التي تُمكِّن الدول من استغلال الطاقة النووية دون أن تفتك بما حولها. فأنشِأت اللجان والهيئات المتخصصة بشؤون الطاقة النووية ، وسُنَّت التشريعات وفقاً لقواعد الأعراف الدولية ومقتضيات العدالة. فكان في إنشاء "الوكالة الدولية للطاقة الذرية" عام 1957 إحراز تقدمٍ كبير نحو تحقيق "السلامة النووية" بفرض السيطرة والرقابة على التعامل مع الطاقة النووية ومخلفاتها ، والحد من التسلح النووي للدول.

حيث تعتبر "إتفاقية جنيف لعام 1949 وبروتوكولاتها الأربعة" ، و"إتفاقية لاهاي الخاصة باحترام قوانين وأعراف الحرب البرية لعام 1907" من أبرز بصمات المجتمع الدولي في مجال تطبيق القانون الدولي الإنساني بما فيه حماية للبيئة والبشرية. حيث حُظِرَ استخدام الأسلحة التي تُحدث آلاماً لا مبرر لها ، وقُيِّدت حرية المتحاربين في إختيار وسائل الحرب(1). كذلك كانت معاهدة "حظر وضع الأسلحة النووية

وغيرها من أسلحة الدمار الشامل في قاع المحيطات وفي باطن الأرض لعام 1971" والتي تعهدت أطرافها بعدم تخزين أو رمي الأسلحة النووية أو غيرها في باطن الأرض أو قاع المحيطات. ومنحت الإتفاقية لأي جهةِ كانت حق الرقابة على ذلك والإحالة إلى مجلس الأمن إذا لزم الأمر. جاءت بعدها إتفاقية "استخدام تقنيات التغيير في البيئة لأغراض عسكرية لعام 1976" وحظرت الاستخدام العسكري أو العدائي للتقنيات التي تُحدِث تغييراً بيئياً واسعاً ، مُفرطاً ، أو طويل الأمد. بل وحظرت حتى مساعدة أي جهة أخرى على ذلك. تلتها إتفاقية "بازل بشأن التحكم في حركة النفايات الخطرة عبر الحدود والتخلص منها لعام 1989" لتُجَرَم المتاجرة بالنفايات الخطرة وتعطي الحق للدول في حظر دخولها إلى إقاليمها(2).

هذا وتبقى الإتفاقيات المبرمة بشأن حماية البيئة سواء من الأسلحة والطاقة النووية ومخلفاتها أو من أي عوامل أخرى ، تبقى كثيرة وعديدة يصعب حصرها جميعاً في دراستنا هذه ، لذا أوردنا بعضاً منها كمثالِ عليها فقط.

المناطق الخالية من الأسلحة النووية

بالإضافة إلى الإتفاقيات والمعاهدات التي جاءت لتنظم استغلال الأسلحة النووية وكيفية معالجة فضلاتها ، جاءت إتفاقيات أخرى عالجت موضوع الحد من إنتشار الأسلحة النووية في عدد من الدول إما بنزعها منها أو منع بناءها أو منعها من الحصول عليها. وذلك في إطار السعي لوقف سباق التسلح وإنشاء مناطق خالية من الأسلحة النووية. وقد كان ذلك مقابل تمكين تلك الدول من استغلال الطاقة النووية للأغراض السلمية. هذا وجاء "مؤتمر نزع السلاح" في عام 1979 ليجمع تحت رايته مجموعة من اللجان والهيئات المعنية بنزع السلاح ، ليسفر بعدها عن وضع مجموعة من أهم المعاهدات المتعلقة بذات الشأن. نذكر منها:

معاهدة منع التجارب النووية في الفضاء الخارجي وتحت سطح الماء لعام 1963.

معاهدة عدم إنتشار الأسلحة النووية لعام 1968.

معاهدة الحد من التجارب النووية تحت سطح الأرض لعام 1974.

معاهدة التفجيرات تحت سطح الأرض لأغراض سلمية لعام 1976.

معاهدة منع كل التجارب النووية لعام 1996.

أما في الوقت الراهن ، فإن المساعي الدولية تتوجه صَوب إنشاء منطقة خالية من السلاح النووي في الشرق الأوسط أسوةً بالأقاليم أو المناطق التي حققت ذلك بإبرامها معاهدات حظرت تصنيع أو حيازة أو تداول أي من أجهزة التفجير النووية. حيث تم تغطية أمريكا اللاتينية من خلال معاهدة "تلاتيلولكو Tlatelolco" ، ومنطقة جنوب المحيط الهادئ بمعاهدة "راروتونغا Rarotonga" ، أما إفريقيا فأبرمت بشأنها معاهدة "بليندابا Pelindaba". إلا أنه يبدو بأن القرار الذي قدمته جمهورية مصر وتبنته الوكالة الدولية للطاقة الذرية قبل عامين بشأن إقامة منطقة معزولة السلاح النووي في الشرق الأوسط لم يَلقَ ترحيباً من إسرائيل والولايات المتحدة حيث صوتتا ضد هذا القرار ، بينما امتنع الإتحاد الأوروبي عن التصويت ، وصوتت 53 دولة لصالح القرار.

ومع العلم بأن الوكالة الدولية للطاقة الذرية أصدرت العديد من القرارات بشأن إخلاء الشرق الأوسط من الأسلحة النووية ، إلا أن اسرائيل لم تُلقِ لها بالاً وما تزال حتى وقتنا هذا ترفض الإنصياع لها وترفض إخضاع منشآتها النووية للرقابة الدولية. بل وترفض كذلك الإنضمام للمعاهدات المتعلقة بذات الشأن.

توصيات ومقترحات ختامية:

في ختام هذه الدراسة ، نورد بعض التوصيات المقترحة علّها تسهم ولو بالقليل في دعم المساعي والجهود الرامية لجعل هذا الكوكب صحياً ، سليماً ، خالياً من عوامل الدمار والخراب التي تؤدي إلى تآكله شيئاً فشيئاً والتي من أبرزها الطاقة النووية سواء في صورتها الإيجابية أم السلبية.. من ذلك نقول:

إعلامياً: تفعيل دور الإعلام بمختلف وسائله في نشر الوعي البيئي وتثقيف الأمم حول الشؤون البيئية والتهديدات المحدقة بها جراء السلوكيات التي يتبناها الإنسان في تعامله مع محيطه. وتوعية سكان المناطق التي اجتاحتها الكوارث النووية بالأمراض والتشوهات التي قد ترافق سلالاتهم عبر الزمان. كذلك العمل على جعل يوم البيئة – الموافق 5 حزيران من كل عام- يوماً يُسلَّط فيه الضوء على التغييرات البيئية ومسبباتها التي طرأت في العام المنصرم وكيفية مجابهتها في العام الذي يليه.

قانونياً وسياسياً: تبني المزيد من التشريعات على المستويين الوطني والدولي بصورة أكثر جدية وصرامة فيما يخص تنظيم استغلال التفاعلات النووية سلمياً وحربياً ، بحيث تُجبَر –بدلاً من أن تُناشَد- جميع الدول على الإنصياع لها. فوجود المعاهدات الدولية التي تُحَرَم تلك الأسلحة أو تحظر تجربتها أو التهديد بها لا يكفي إن لم تكن جميع دول العالم خاضعة لها بجدية.

وبالتالي فإن سياسة الكيل بمكيالين التي تجبر بعض الدول على نزع أسلحتها النووية بموجب الإتفاقيات الدولية وتفتح الطريق أمام البعض الآخر -وعلى رأسهم إسرائيل- للهروب والتملص من الخضوع لهذه الإتفاقيات لن تُجدي نفعاً على الإطلاق ، بل ربما يكون في ذلك مضيعة للوقت!

رقابياً: تفعيل دور الرقابة والتفتيش من قِبل مُختَلَف الهيئات والوكالات الدولية المختصة بالشكل الذي يشمل جميع الدول دون استثناء ، سواء أكانت تلك التي تمتلك منشآت وأسلحة نووية تمارس من خلالها أخطر الأنشطة وأكثرها دماراً ، أم كانت من الدول النامية والفقيرة التي تسمح مقابل بعض المال بالعبث بأقاليمها لدفن السموم النووية فيها.

وعن الأسلحة النووية نقول.. "إن القنابل النووية ليست أسلحة فحسب بل هي أدوات للإبادة الجماعية.. امتلاكها لا يعني القوة وتكديسها لا يضمن التفوق. استعمالها سيكون جريمة إبادةٍ جماعية بحق المُعتَدَى عليه وانتحاراً للمعتدي.. وليس لدى عالم الطب ما يقدمه إلى الملايين من الجرحى والمصابين لتخفيف آلامهم قبل أن يَلقَوا حتفهم"(1).

الأسلحة النووية.. أسلحة عمياء.. لا تبقي ولا تذر النظر إلى كون الأسلحة النووية بوحشيتها المدمرة تشكل أحد أبرز التحديات البيئية التي تواجه العالم بأسره منذ أكثر من نصف قرن ، فقد وجدنا أن من شأن البحث والكتابة بشأنها إطلاق صيحة توقظ الكثيرين لتنذرهم من هول الدمار الذي حل بهذا الكوكب بفعل ذراتِ دقيقة لا تُرى بالعين المجردة استطاع الإنسان بالعلم أن يكتشف ما بداخلها ولكن للأسف استطاع أيضاً أن يستغلها كوسيلة لإبادة العالم. فهي قد تنفجر بين يديه في أي وقت دون أن تترك له فرصة السيطرة عليها أو حتى الهروب منها.

فتحدثنا عنها في هذه الدراسة ذات الأربعة فصول. ولكونها تتعلق بالتحديات البيئية فكان لا بد من الإشارة أولاً إلى تعريف البيئة بمفهومها الواسع وبالنظام البيئي ككل وبيان ما بينهما من توازن وكيف أنه يختل بفعل التلوث البيئي بأنواعه المختلفة والتي على رأسها "التلوث الإشعاعي" الناجم عن الطاقة النووية ومخلفاتها سواء استُخدِمَت سلمياً أم حربياً. ثم ألقينا نظرة عامة على الأسلحة النووية بأنواعها مع ذِكر مخاطرها على بني البشر والبيئة على حدِ سواء. تطرقنا بعدها إلى الأثر البيئي لإستخدام السلمي للأسلحة النووية. ويُقصد بذلك إجراء التجارب النووية والتعامل مع المفاعلات النووية لإستغلالها في تزويد الدول بالطاقة الحرارية والكهربائية، وكذلك استخدامها كوقود نووي للسفن والطائرات والصواريخ. ثم تحدثنا عن الفضلات النووية كونها تشكل أزمة دولية فيما يتعلق بكيفية التخلص منها ومن تأثيراتها التي تلازمها لعشرات السنين.

جاء بعد ذلك ليبين الآثار البيئية للإستخدام الحربي للأسلحة النووية. فتطرقنا من خلاله إلى دور محكمة العدل الدولية في مواجهة الأسلحة النووية من خلال طرحنا لبعض أهم ما جاء في فتواها بشأن مشروعية التهديد بالأسلحة النووية أو استخدامها لعام 1996. تحدثنا بعدها عن الكوارث النووية التي حدثت في اليابان قبل نصف قرن ولا زالت الشعوب تعاني آثارها حتى الآن. تناول بعدها البحث في دور التعاون الدولي في مواجهة الأخطار البيئية التي تسببها الأسلحة النووية. فذكرنا فيه عدداً من المعاهدات التي أبرمت لتفرض القيود على استخدام الطاقة النووية. وأشرنا إلى دور مؤتمر نزع السلاح بهذا الشأن ومساعيه إلى إنشاء ما يسمى بـ"المناطق الخالية من الأسلحة النووية" حيث تم تطبيق ذلك على بعض الأقاليم ونحن بالإنتظار لأن تطبّق على منطقة الشرق الأوسط.

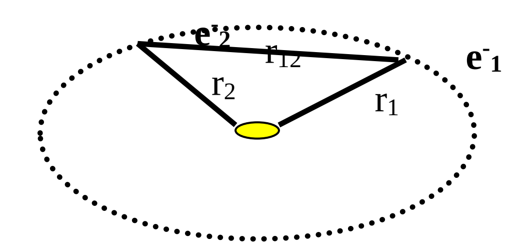
وختاماً أوردنا توصياتنا علّها تسهم ولو بالقليل في عملية إنقاذ هذا الكوكب. ركّزنا فيها على دور الإعلام والقانون والسياسة ، وكذلك الرقابة الدولية في تحقيق الأمن والأمان من خطر الأسلحة النووية.

الفصل الحادى وعشرون

الذرّات متعدّدة الإلكترونات

ذرّة الهيليوم:

بتعدّد إلكترونات الذرّة يصبح المؤثّر الهاميلتوني أكثر تعقيداً ويتعذّر بذلك الحلّ التحليلي المضبوط (exactanalytical solution) ونُضطرّ إلى اللجوء إلى الأساليب التقريبيّة. نعالج في ما يلي أبسط الذرّات متعدّدة الإلكترونات، ذرّة الهيليوم، والتي تحتوي على إلكترونين يدوران حول النواة.



نكتب المؤثّر الهاميلتوني على النحو التالي:

$$\hat{H} = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \right) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r_{12}}$$

يمثّل القوس الأوّل طاقة حركة وطاقة وضع الإلكترون الأوّل –كما أَلِفْناها لإلكترون ذرّة الهيدروجين- ويمثّل القوس الثاني طاقة حركة وطاقة وضع الإلكترون الثاني، أمّا الحدّ الأخير فيمثّل التنافر بين الإلكترونين حسب ما يقتضيه قانون كولوم، ونلاحظ أنّ إشارة الحدّ الأخير هي موجبة لأنّ التنافر يؤدّي إلى زيادة في الطاقة الوضعيّة بخلاف التجاذب الذي يؤدّي إلى نقصان الطاقة الوضعيّة.

في حقيقة الأمر، فإنّ الحدّ الأخير، والذي يمثّل التأثير المتبادل بين الإلكترونات، هو العقبة الحقيقية عند محاولة حلّ معادلة شرودنجر لأنّه يتعذّر بوجوده فصل المتغيّرات. لنفرض أنّ الحدّ الأخير غير موجود (أي لا تنافر بين الإلكترونات)، عندها يصبح المؤثّر الهاميلتوني:

$$\hat{H} = \left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1} \right) + \left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2} \right)$$

يمكننا الآن كتابة الدالّة الموجيّة الكليّة التي تصف إلكتروني ذرّة الهيليوم على شكل حاصل ضرب دالّتين فرعيّتين كلٌّ منهما تصف الإلكترون منفرداً:

$$\psi = \psi_1(x_1, y_1, z_1) \cdot \psi_2(x_2, y_2, z_2) \quad (6.1)$$

وتصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$\begin{aligned}
&\hat{H}\psi = E\psi \\
&\hat{H}(\psi_1 \cdot \psi_2) = E(\psi_1 \cdot \psi_2) \\
&\left[\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right) + \left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)\right](\psi_1 \cdot \psi_2) = E(\psi_1 \cdot \psi_2) \\
&\psi_2\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_1^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_1}\right)\psi_1 + \psi_1\left(-\frac{h^2}{8\pi^2\mu}\nabla_2^2 - \frac{Ze^2}{4\pi\varepsilon_0 r_2}\right)\psi_2 = E\psi_1 \cdot \psi_2 \\
&\psi_2 E_1\psi_1 + \psi_1 E_2\psi_2 = E\psi_1 \cdot \psi_2 \\
&E = E_1 + E_2
\end{aligned}$$

نستنبط ممّا سبق أنّه في حال انعدام التأثير المتبادل بين الإلكترونات فإنّ المسألة يمكن إرجاعها إلى مسألة ذرّة الهيدروجين، ويكون كلّ إلكترون في الذرّة متعدّدة الإلكترونات كما لو كان إلكترونَ ذرّة هيدروجين، وتنطبق عليه الحلول التي قدّمناها عند الكلام على ذرّة الهيدروجين (وتسمّى بالحلول أو الأفلاك الهيدروجينيّة). في هذه الحال فإنّه يمكن حساب طاقة إلكترونات ذرّة الهيليوم باستخدام المعادلة (5.7):

$$E = E_1 + E_2 = -\frac{\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n_1^2} + \frac{-\mu Z^2 e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2 n_2^2} = -\frac{\mu \cdot 2^2 \cdot e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2}\left(\frac{1}{n_1^2} + \frac{1}{n_2^2}\right)$$
$$n_1 = n_2 = 1$$
$$E = -108.8\, eV$$

عند مقارنة القيمة المحسوبة أعلاه بالقيمة الحقيقيّة لذرّة الهيليوم في حالة الاستقرار (-79 eV) فإنّنا نجد أنّ الفرقَ كبيرٌ، ممّا يشير إلى أنّ دورَ التنافرِ كبيرٌ في تحديد طاقة الإلكترونات ولا يمكن إهماله، كما نلاحظ أنّ الطاقة ازدادت -كما هو متوقّع- بوجود التنافر.

في حال أخذِ التنافر بين الإلكترونات بعين الاعتبار، فإنّه لا يمكننا أن نعتبر أنّ الدالّة الفرعية الخاصّة بالإلكترون الأوّل مثلاً تعتمد فقط على إحداثيّات الإلكترون الأوّل فقط، بل هي تعتمد كذلك على إحداثيّات الإلكترون الثاني، فموقع الإلكترون الثاني بالنسبة للإلكترون الأوّل يحدّد مقدار التنافر وبالتالي الطاقة الوضعيّة للإلكترون الأوّل. هذا ما نعبّر عنه بعدم القدرة على فصل المتغيّرات:

$$\psi_1 \neq \psi_1(x_1, y_1, z_1)$$
$$\psi_1 = \psi_1(x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2)$$

في جميع الأحوال، يمكننا الاستفادة من المعادلة (6.1) كتقريب (approximation) نبدأ منه للوصول إلى الدالّة الفعليّة، متّبعين بذلك بعض الطرق المُقَعَّدة مثل نظريّة التشويش (perturbation theory).

الحجب (shielding) والاختراق (penetration)

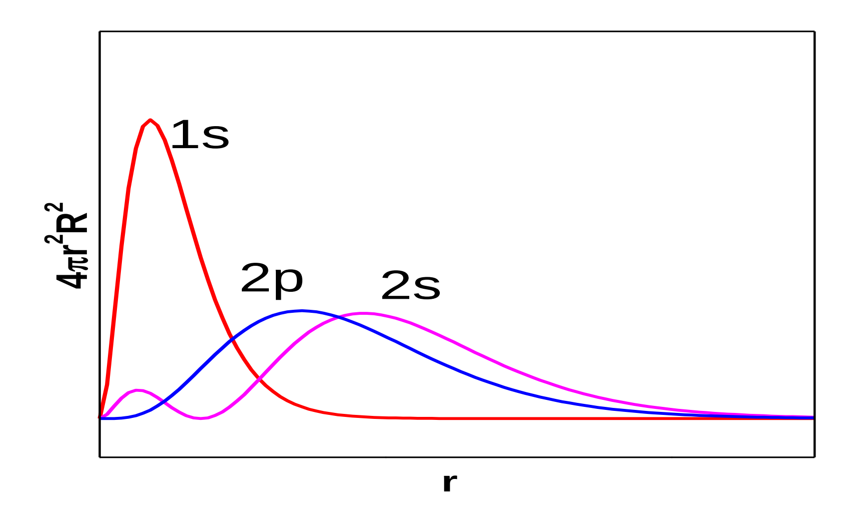
تعتمد طاقة الإلكترون في ذرّة الهيدروجين على عدد الكم الرئيس (n) لا غير، أمّا في الذرّات متعدّدة الإلكترونات فالوضع مختلف بعض الشيء إذ يلعب أيضاً عدد الكمّ الثانوي (l) دوراً مهمّاً، فما هو السبب وراء هذا الأمر؟

E
3s 3p 3d
2s 2p
1s
H-like atom

E
3s 3p 3d
2s 2p
1s
Multi-electron atom

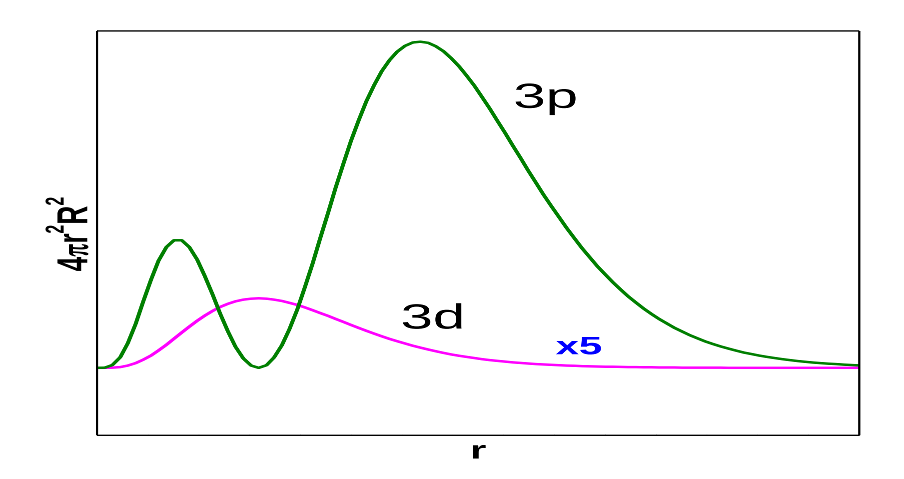
للإجابة على السؤال السابق نتأمّل في ذرّة الليثيوم في حال الاستقرار (1s2 2s1)، ونسأل أنفسنا عن مقدار شحنة النواة التي يحسّها الإلكترون الأخير 2s1. في حال إهمال وجود إلكترونات الفلك 1s فإنّ الشحنة التي سيشعر بها الإلكترون الأخير هي ولا ريب شحنة النواة أي +3. لكنّ وجود إلكترونات الفلك 1s يحجب النواة عن إلكترون الفلك 2s فلا يشعر إلاّ بجزءٍ من شحنة النواة. وعندما يكون الحجبُ كاملاً، فإنّ إلكترون الفلك 2s لا يشعر إلاّ بشحنة مقدارها +1 (عدد البروتونات-عدد الإلكترونات الحاجبة).

عند التأمّل في توزيع الاحتمالية القطريّة للأفلاك المختلفة ندرك أنّ الحَجْبَ لا يكون كاملاً، فإلكترونات الفلك 2s تتداخل مع إلكترونات الفلك 1sمن حيث مكان تواجدها حول النواة، بل وهناك احتمالٌ كبيرٌ بأن تتواجد إلكترونات الفلك 2s قرب النواة (القيمة القصوى الأولى في الرسم أدناه). نَصِفُ هذا التداخل بين إلكترونات الفلكين بأنّه اختراق من إلكترونات



الفلك 2s للفلك 1s. هذا الجزء المُخْتَرِق من إلكترونات الفلك 2s لا يكون محجوباً، ولهذا السبب فإنّ الشحنة التي تشعر بها إلكترونات الفلك 2s ليست +1 وإنّما أكبر من ذلك بقليل (+1.28).

في المقابل فإنّ إلكترونات الفلك 2p أقلّ اختراقاًًٍَّ للفلك 1s من إلكترونات الفلك 2s وتكون بذلك أكثر احتجاباً من إلكترونات الفلك 2s وتكون بذلك شحنة النواة التي تشعر بها هذه الإلكترونات أصغر من تلك التي تشعر بها إلكترونات الفلك 2s وتبلغ قيمتها +1.02. يدلّ ما سبق أنّ إلكترونات الفلك 2s تنجذب بشدة أكبر إلى النواة من إلكترونات الفلك 2p وبذلك تكون طاقتها الوضعيّة أقلّ من تلك التي تمتلكها إلكترونات الفلك 2p.بنفس المنطق نستبين من الرسم أدناه أنّ طاقة الفلك 3d لا بدّ وان تكون أكبر من طاقة الفلك 3pبسبب ضعف اختراقها للمدار الرئيس الأوّل والثاني (n=1, n=2).



مبدأ عدم التمييز (Indistinguishibility principle)

من المبادئ الأساسيّة التي تفرضها ميكانيكا الكم وتسلّم بصحّتها هي أنّه لا يمكن التمييز بين الإلكترونات المختلفة في الذرّة. لتوضيح هذه الفكرة نتأمّل في ذرّة الهيليوم في حالة الاستقرار (1s2). حيث أنّ الإلكترونين يشتركان في أعداد الكمّ n و l و ml، فهما ولا ريب –حسب ما يقتضيه مبدأ الاستبعاد لباولي (Pauli's exclusion principle)- مختلفان في حركتهما المغزلية، واحد يدور حول نفسه "نحو الأعلى" والآخر يدور حول نفسه "نحو الأسفل". وحسب مبدأ عدم التمييز فإنّنا لا نستطيع القول فيما إذا كان الإلكترون الأوّل هو الذي يدور "نحو الأعلى" والثاني هو الذي يدور "نحو الأسفل"، أو بالعكس. كلّ ما نستطيع أن نحدّده هو أنّ أحدهما يدور "نحو الأعلى" والآخر "نحو الأسفل" ولكنّنا لا نستطيع أن نحدّد أيّهما هو الذي يدور "نحو الأعلى" وأيّهما هو الذي يدور "نحو الأسفل". وفي حقيقة الأمر، هناك احتمال 50% أنّ الإلكترون الأوّل يدور "نحو الأعلى" واحتمال 50% أنّ الإلكترون الثاني يدور "نحو الأعلى"، وكذلك الأمر بالنسبة للدوران "نحو الأسفل".

ولا يقتصر مبدأ عدم التمييز على الحركة المغزليّة بل يمتدّ ليشمل سائر الصفات الفيزيائيّة، ولنأخذ الطاقة على سبيل المثال. تحتوي ذرّة الليثيوم في حالة الاستقرار (1s2 2s1) على ثلاثة إلكترونات، اثنان لهما نفس الطاقة E1 ويتواجدان في الفلك 1s، والثالث موجود في الفلك 2s وطاقته E2. لا نستطيع –حسب مبدأ عدم التمييز- أن نحدّد أيّ الإلكترونات الثلاثة موجود في الفلك 2s بطاقة قدرها E2 وأيّها موجود في الفلك 1s بطاقة قدرها E1. لو فرضنا أنّ هذه الإلكترونات الثلاثة ملوّنة، أحدها أحمر والثاني أخضر والأخير أزرق، فإنّ هنالك احتمالاً مقداره 33% أن نجد الإلكترون الأحمر في الفلك 2s واحتمالاً مقداره 67% أن نجده في الفلك 1s، وكذلك الأمر بالنسبة للإلكترونين الآخرين.

سنحاول الآن أن نجد التعبير الرياضي المناسب الذي يحقّق مبدأ عدم التمييز لذرّة هيليوم مثارة (1s1 2s1)، ولنبدأ متجاهلين التنافر بين الإلكترونين ممّا يمكّننا من كتابة الدالّة الكلّيّة التي تمثّل إلكترونات الهيليوم على شكل حاصل ضرب الدالّة الهيدروجينيّة للإلكترون الأوّل •••• بالدالّة الهيدروجينيّة للإلكترون الثاني ••••:

$$\psi_{total} = \psi(1) \cdot \psi(2)$$
$$\psi_{total} = \psi_{1s}(1) \cdot \psi_{2s}(2)$$

المشكلة في الدالّة أعلاه أنّها تتجاهل مبدأ عدم التمييز، إذ إنّها تقرّر أنّ الإلكترون الأوّل موجود في الفلك 1s والثاني في الفلك 2s، وتتجاهل بذلك احتمال وجود الإلكترون الأوّل في الفلك 2s والثاني في الفلك 1s. في المقابل، فإنّ الدالة $\psi_{total} = \psi_{1s}(2) \cdot \psi_{2s}(1)$ ليست بأحسن حالاً من الدالّة الأولى وتتعارض كذلك مع مبدأ عدم التمييز. وللتخلّص من هذا المأزق نقوم بعمل تركيبة خطّية من الدالّتين أعلاه تتوافق مع مبدأ عدم التمييز:

$$\psi^{\pm}_{space} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) \pm \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)\right] \quad (6.2)$$

يجدر التنبّه إلى أنّ الثابت $1/\sqrt{2}$ نحصل عليه من شرط العياريّة، أمّا التركيبتان الخطيّتان فيمكن الحصول على إحداهما (ذات الإشارة السالبة) من حل المُحَدِّدة (determinant):

$$\begin{vmatrix} \psi_{1s}(1) & \psi_{1s}(2) \\ \psi_{2s}(1) & \psi_{2s}(2) \end{vmatrix}$$

وبشكلٍ عامّ، نستطيع إيجاد الدالّة الكلّيّة المناسبة لنظامٍ يتكوّن من العدد n من الإلكترونات بحلّ ما يسمّى بمحدّدة سليتر (Slater):

$$\begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_1(2) & \cdots & \psi_1(n) \\ \psi_2(1) & \psi_2(2) & \cdots & \psi_2(n) \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \psi_n(1) & \psi_n(2) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix}$$

حيث أنّ الرقم داخل الأقواس يمثّل رقم الإلكترون المعتبر، أمّا الرقم الصغير أسفل رمز الدالة فيمثّل الحلول الهيدروجينيّة لهذه الإلكترونات وعددها n.

مبدأ باولي (Pauli Principle)

نبقى مع ذرّة الهيليوم في الحالة المثارة (1s1 2s1) ونسأل أنفسنا عن عدد التركيبات المختلفة لحركة الإلكترونين المغزليّة في هذه الذرّة؟

E 2s 1s

$$\Psi_{spin,1}=\alpha(1)\alpha(2) \quad \Psi_{spin,2}=\beta(1)\beta(2) \quad \Psi_{spin,3}=\alpha(1)\beta(2) \quad \Psi_{spin,4}=\beta(1)\alpha(2)$$

كما يتّضح من الرسم أعلاه فإنّ هناك أربع تركيبات مختلفة ممثّلةً في دالاّت الحركة المغزلية (spin) •spin,4 ... •spin,1، إلاّ أنّ الدالّتين •spin,3 و •spin,4 لا تتفقان مع مبدأ عدم التمييز (وضّح ذلك) لذا وجب استبدالهما بتركيبتين خطّيتين متوافقتين مع هذا المبدأ:

$$\psi^{\pm}_{spin} = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(1)\beta(2) \pm \beta(1)\alpha(2)\right]$$

ينصّ مبدأ باولي على أنّ الدالّة الكلّية والتي تتكوّن من حاصل ضرب دالّة المكان (space) ودالّة الحركة المغزلّية (spin) يجب أن تكون غير متماثلة فيما يخصّ عمليّة تبديل الإلكترونات (exchange of electrons). ويكتب هذا المبدأ رياضيّاً على النحو التالي:

$$\hat{P}_{12}\psi_{total} = -\psi_{total}$$
$$\psi_{total} = \psi_{space} \cdot \psi_{spin}$$

حيث أنّ $\hat{P}_{12}$ هو مؤثّر التبديل (exchange operator) وعمله هو وضع الإلكترون الأوّل محِلّ الإلكترون الثاني والثاني محِلّ الأوّل. وعند تشغيل هذا المؤثّر على دالاّت الحركة المغزليّة الأربع نجد أنّ ثلاثة منها متماثلة بالنسبة لعمليّة التبديل أمّا الرابعة فغير متماثلة:

$$\hat{P}_{12}\psi_{spin,1} = \hat{P}_{12}\left[\alpha(1)\alpha(2)\right] = \alpha(2)\alpha(1) = \psi_{spin,1}$$
$$\hat{P}_{12}\psi_{spin,2} = \hat{P}_{12}\left[\beta(1)\beta(2)\right] = \beta(2)\beta(1) = \psi_{spin,2}$$
$$\hat{P}_{12}\psi^{+}_{spin} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{P}_{12}\left[\alpha(1)\beta(2) + \beta(1)\alpha(2)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(2)\beta(1) + \beta(2)\alpha(1)\right] = \psi^{+}_{spin}$$
$$\hat{P}_{12}\psi^{-}_{spin} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{P}_{12}\left[\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)\right] = \frac{1}{\sqrt{2}}\left[\alpha(2)\beta(1) - \beta(2)\alpha(1)\right] = -\psi^{-}_{spin}$$

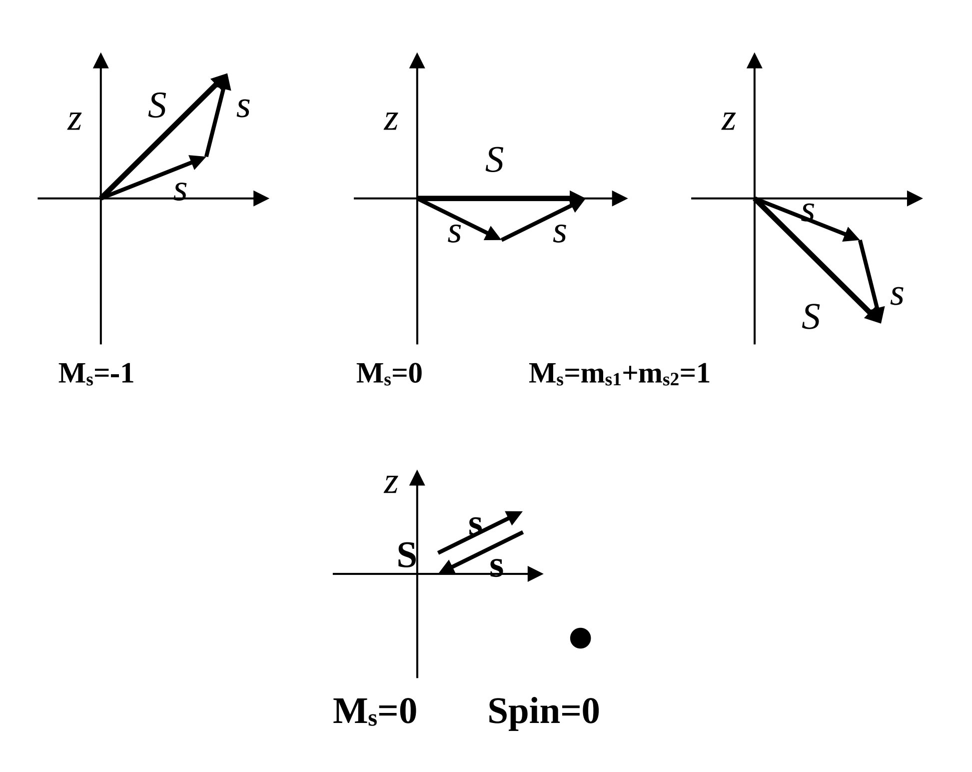
أمّا بالنسبة لدالّتي المكان لذرّة الهيليوم المثارة هذه (المعادلة 6.2)، فالأولى متماثلة في حين أنّ الثانية غير متماثلة فيما يخصّ عمليّة تبديل الإلكترونات:

$$\hat{P}_{12}\psi^{+}_{space} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{P}_{12}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) + \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)\right] = \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1) + \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) = \psi^{+}_{space}$$
$$\hat{P}_{12}\psi^{-}_{space} = \frac{1}{\sqrt{2}}\hat{P}_{12}\left[\psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) - \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1)\right] = \psi_{1s}(2)\psi_{2s}(1) - \psi_{1s}(1)\psi_{2s}(2) = -\psi^{-}_{space}$$

عند ضرب دالاّت الحركة المغزليّة بدالاّت المكان نجد أنّ هنالك أربع احتمالات فقط ينطبق عليها مبدأ باولي:

$$\psi_{total} = \psi^{-}_{space}\psi_{spin,1}$$
$$\psi_{total} = \psi^{-}_{space}\psi_{spin,2}$$
$$\psi_{total} = \psi^{-}_{space}\psi^{+}_{spin}$$
$$\psi_{total} = \psi^{+}_{space}\psi^{-}_{spin}$$

تمثّل الدالاّت الثلاث الأولى ما يسمّى بالحالة الثلاثيّة (triplet state) لذرّة الهيليوم المثارة حيث يكون عدد الكم المغزليّ الكلّي مساوياً لواحد ($S=s1+s2=1/2+1/2=1$)، أمّا الدالّة الأخيرة فتمثّل ما يسمّى بالحالة الأحاديّة (singlet state) حيث يكون عدد الكم المغزلي الكلّي مساوياً لصفر ($S=s1-s2=1/2 - 1/2=0$). ونفهم الآن السرّ وراء هذه التسميات، فهناك ثلاث إمكانيات لتحقيق الحالة الثلاثية ($S=1$) وإمكانيّة وحيدة لتحقيق الحالة الأحاديّة ($S=0$).



يوضّح الرسم الفائت أنّ العزم المغزليّ الكلي (S) لإلكترونات الذرّة متعدّدة الإلكترونات هو المجموع المتّجهي للعزوم المغزليّة للإلكترونات المختلفة، وأنّ عدد الكم المغزلي المغناطيسي الكلّي للذرّة هو مجموع أعداد الكم المغزليّة المغناطيسية للإلكترونات المنفردة:

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i = \vec{s}_1 + \vec{s}_2 + \ldots.. \qquad M_s = \sum_i (m_s)_i = (m_s)_1 + (m_s)_2 + \ldots$$

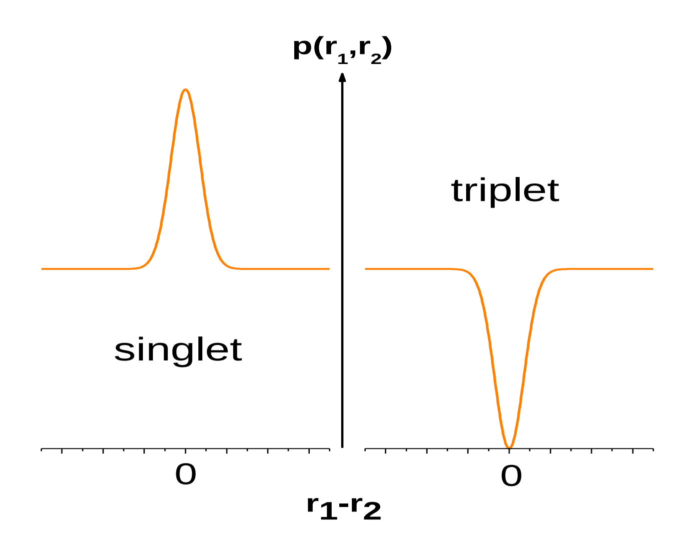
$$|\vec{s}_i| = \sqrt{s_i(s_i+1)}\frac{h}{2\pi} \qquad s = +\frac{1}{2}$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\frac{h}{2\pi} \qquad \ldots..(6.3) \qquad S = s_1 \pm s_2 \pm \ldots.$$

$$S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, \ldots$$

ولكن يجب التنبّه أنّ العزم المغزليّ الكلي ($|\vec{S}|$) هو قيمة فيزيائيّة مكمّاة، وبذلك يجب على العزوم المغزليّة للإلكترونات المختلفة ($\vec{s}_i$) أن تتّخذ اتجاهاتٍ محدّدة في الفضاء لتعطي عزماً مغزلياً كلّياً بقيمة محدّدة حسب المعادلة الأخيرة (6.3)، وتسمّى S بعدد الكم المغزلي الكلّي وتأخذ قيماً موجبة صحيحة وأنصاف صحيحة.

وأخيراً تجدر الإشارة إلى أنّ الحالة الثلاثيّة (triplet state) أقلّ طاقةً وبالتالي أكثر استقراراً من الحالة الأحاديّة (singlet state)، ويرجع ذلك إلى أنّ احتمال تواجد الإلكترونين (P) في نفس النقطة (r1=r2) هو صفر وبالتالي مستحيل في الحالة الثلاثيّة، في حين أنّه وارد في الحالة الأحاديّة ممّا يعني أنّ التنافر بين الإلكترونين يكون كبيراً جدّاً في الحالة الأحادية لاحتمال تواجد الإلكترونين بالقرب من بعضهما وهذا التنافر يؤدّي إلى زيادة الطاقة.



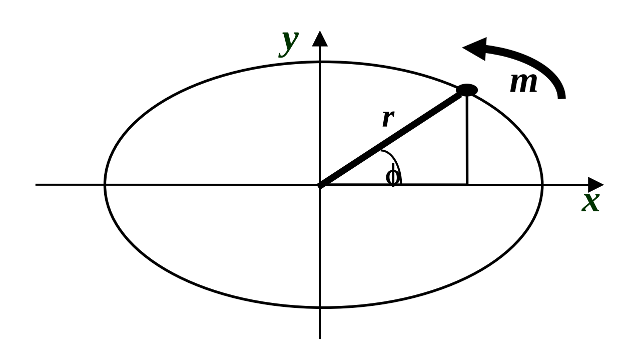
تدريب (1): كيف يمكن حساب احتمال تواجد الإلكترونين في نفس النقطة؟

الحركة الدورانيّة

(Rotational motion)

الجسيم على حلقة (particle- on-a ring)

لنبدأ بأبسط أنواع الحركة الدورانيّة وهي الدوران ثنائي الأبعاد حيث يتحرّك جسم نقطي (point particle) كتلته m بمسار دائري في المستوى x-y حول نقطة المركز.



كلاسيكيّاً، تكون طاقة دوران هذا الجسم $E_{rot} = \frac{1}{2} I \omega^2$ [1]، حيث أنّ • هي السرعة الزاويّة و I•هي عزم القصور الذاتي (moment of inertia)

1 يلاحظ التشـــابه بين قوانين الحركة الدائرية والحركة الخطية مع مراعاة اســـتبدال الســـرعة الزاويّة مكان السرعة وعزم القصور الذاتي مكان الكتلة ($E_{kin} = \frac{1}{2} m v^2$).

والذي يمثّل توزيع كتلة الجسم حول محور الدوران. يُعرّف عزم القصور الذاتي على النحو التالي:

$$I = \sum_i m_i r_i^2$$

حيث أنّ mi هي الكتل التي يتألّف منها الجسم الدائر، أمّا ri فهي بُعدُ هذه الكتل عن محور الدوران. وبما أنّنا ندرس حركة جسم نقطي فليس هناك إلاّ كتلة واحدة وعليه فإنّ عزم القصور الذاتي يكون I=mr2.

وبما أنّ الجسم يدور فهو يمتلك بالضرورة عزماً زاوياً (ص 22):

$$L = I\,\omega$$

وعليه فإنّ طاقة الدوران بدلالة العزم الزاويّ هي:

$$E_{rot} = \frac{L^2}{2I} \qquad (7.1)$$

ننتقل إلى ميكانيكا الكم ونبدأ من معادلة شرودنجر ونلاحظ أمرين: الأوّل أنّ طاقة الوضع هي صفر لعدم تواجد الجسم تحت تأثير حقل قوّة، والثاني أنّ الحركة الدورانيّة أعلاه تتمّ في المستوى x-y فلا نحتاج بذلك إلى أخذ البعد z بعين الاعتبار.

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\right]\psi(x,y) = E\psi(x,y)$$

من العلاقة بين x و y من جهة و r و • من جهة أخرى، نستطيع أن نستنبط أنّ

$$\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} = \frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}$$

ولكن حيث أنّ نصف القطر r ثابت خلال عمليّة الدوران أعلاه، فإنّ المشتقّة بالنسبة rل تكون صفراً ويسقط بذلك الحدّان الأوّلان من المؤثر المطلوب لتصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2}\right)\psi(x,y) = -\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{r^2}\frac{\partial^2}{\partial \phi^2}\right)\psi(r,\phi) = E\psi(r,\phi)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m r^2}\frac{\partial^2\psi(\phi)}{\partial \phi^2} = E\psi(\phi)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 I}\frac{\partial^2\psi(\phi)}{\partial \phi^2} = E\psi(\phi)$$

أمّا الحلّ العامّ للمعادلة التفاضليّة الأخيرة فهو $\psi(\phi) = A\cdot e^{-im\phi}$، حيث أنّ A و m ثوابت. وبتعويض هذا الحلّ في المعادلة الأخيرة نحصل على:

$$\frac{\partial\psi(\phi)}{\partial\phi} = -i\,m\,Ae^{-i\,m\,\phi} = -i\,m\psi \qquad \frac{\partial^2\psi(\phi)}{\partial\phi^2} = +i^2m^2Ae^{-i\,m\,\phi} = -m^2\,\psi$$

$$E = \frac{m^2h^2}{8\pi^2I} \tag{7.2}$$

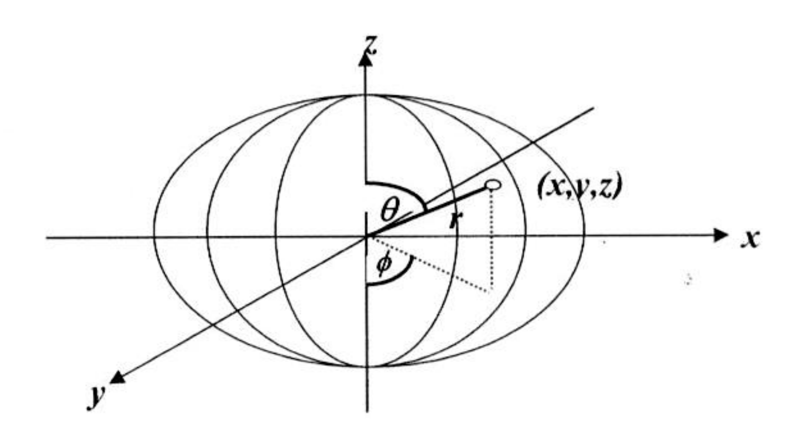
وبمقارنة المعادلة الأخيرة مع المعادلة (7.1) نستطيع أن نحدّد قيمة العزم الزاويّ:

$$L = \sqrt{2I\,E_{rot}} = \sqrt{\frac{2I\,m^2h^2}{8\pi^2I}} = \frac{m\,h}{2\pi} \tag{7.3}$$

ولا تختلف المعادلة (7.3) عن المعادلة (5.10) فحيث أنّ الحركة الدورانية تحصل في المستوى x-y فإنّ العزم الزاوي سيكون متّجهاً في البعد z (ص 22، ص 88)، وعليه فإنّ L في المعادلة (7.3) ما هي إلاّ Lz، هذا بالإضافة إلى أنّ m هي الأخرى مكمّاة و تأخذ القيم ...m=0, ±1, ±2, ±3 بسبب الشرط $\psi(\phi)=\psi(\phi+2\pi)$ والذي استخدمناه عند حلّ معادلة فاي لإلكترون ذرّة الهيدروجين (ص 78).

الجسيم على سطح كرة (particle-on- a sphere)

لنتأمّل الآن في جسم نقطي ذي الكتلة m يتحرّك على سطح كرة نصف قطرها r دائراً حول مركز الكرة الواقع في نقطة الأصل.



نبدأ بالصيغة العامّة لمعادلة شرودنجر، وحيث أنّ الجسم لا يقع تحت تأثير حقل قوّة فإنّ الطاقة الوضعيّة (V) تكون صفراً. نقوم من ثمّ بنقل المسألة إلى نظام الإحداثيّات الكروي وكذلك بكتابة الدالّة •على شكل حاصل ضرب الدوالّ الفرعية الثلاث R و • و •، كما فعلنا تماماً بذرّة الهيدروجين (ص 76):

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\nabla^2 + V(x,y,z)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$\left[-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)\right]\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left(\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{r^2\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$
$$= ER(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

وبما أنّ بعد الجسم عن مركز الدوران ثابت دوماً (ومقداره نصف القطر r) فإنّ المشتقة بالنسبة لـr ستكون بالضرورة صفراً، ويسقط بذلك الحد الأوّل من المؤثر لتصبح معادلة شرودنجر على النحو التالي:

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)=E\,R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

$$-\frac{h^2 R(r)}{8\pi^2 m r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)=E\,R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

$$-\frac{h^2 R(r)}{8\pi^2 m r^2}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{\partial^2}{\partial\phi^2}\right)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)=E\,R(r)\cdot\Theta(\theta)\cdot\Phi(\phi)$$

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 I}\left(\frac{1}{\sin\theta}\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)+\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}\right)=E$$

$$-\frac{1}{\sin\theta}\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)-\frac{1}{\sin^2\theta}\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}=\frac{8\pi^2 I}{h^2}E$$

وبإدخال معادلة فاي (المعادلة 5.4 ص 78) في المعادلة الأخيرة نحصل على

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\sin\theta}\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=\frac{8\pi^2 I}{h^2}E$$

وبتأمّل الشقّ الأيسر من المعادلة الأخيرة نجد أنّه ليس سوى الشقّ الأيسر من معادلة ثيتا (المعادلة 5.6 ص 79)، والتي تعطينا

$$\frac{m^2}{\sin^2\theta}-\frac{1}{\sin\theta}\frac{1}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right)=l(l+1)=\frac{8\pi^2 I}{h^2}E$$

$$E=\frac{h^2}{8\pi^2 I}l(l+1)$$

وكنّا قد تعرّضنا لحلّ معادلة ثيتا عند الكلام على ذرّة الهيدروجين وحلّها يعطينا الدالّة الزاويّة $Y_{lm}=\Theta_{lm}\cdot\Phi_m$ أو ما يُسمّى بالمتوافقات الكرويّة، وتكون قيم الثابتين m و l مكمّاة كما نعرف. ولكن جرت العادة عند بحث موضوع الحركة الدورانيّة استخدام الرمز J بدلاً من الرمز l لأغراض التمييز ومنع الالتباس، فتصبح بذلك معادلة طاقة الدوران على الصورة

$$E_{rot}=\frac{h^2}{8\pi^2 I}J(J+1)=B\,h\,J(J+1)$$

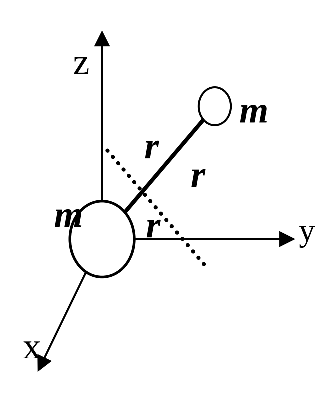
$$B=\frac{h}{8\pi^2 I}$$

ويُسمّى الثابت B بثابت الدوران (rotational constant). وحيث أنّ عدد كمّ الدوران (rotational quantum number) يأخذ القيم ... ,J=0, 1, 2، فإنّ أقلّ قيمة مسموحة لطاقة الدوران هي صفر بخلاف طاقة الاهتزاز أو الطاقة الإلكترونيّة. أمّا العزم الزاويّ فنستطيع حسابه على النحو

$$L = \sqrt{2IE} = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi}$$

الدوّار الصلد (Rigid Rotor)

ونقصد بالدوّار جسماً مركّباً من أكثر من جزء يدور حول نفسه، وأبسط أنواعه الدوّار ثنائي الأجزاء والذي يتكوّن من جسيمين فقط يدوران حول محورٍ يمرّ من خلال مركز ثقل النظام. أمّا كونه صلداً فيعني أنّ أبعاد (dimensions) هذا الدوّار لا تتغيّر مع دورانه حول نفسه فتبقى المسافات بين أجزائه ثابتة، بخلاف الدوّار غير الصلد الذي تزيد المسافة بين أجزائه في اتّجاه نصف قطر الدوران نتيجة القوّة الطاردة المركزية.



وكما قمنا عند معالجة ذرّة الهيدروجين بالاستعاضة عن إحداثيّات النواة والإلكترون بإحداثيّات تمثّل مركز الثقل والبعد بين الجسيمين (ص 75-76)، فإنّنا نفعل نفس الشيء في حال الدوّار أعلاه، ممّا يمكّننا من فصل الحركة الانسحابيّة وتقليص عدد المتغيّرات إلى ثلاثة. وفي حقيقة الأمر، لا تختلف معادلة شرودنجر الخاصّة بهذا الدوّار جوهريّاً عنها في حال ذرّة الهيدروجين والتي تتعلّق هي الأخرى بحركة جسيمين اثنين فقط إلاّ في أمرين اثنين: الأوّل أنّ الطاقة الوضعيّة في الدوّار الصلد هي صفر وتسقط بذلك من الاعتبار، والثاني أنّ المسافة بين الجسيمين الدائرين حول محور الدوران ثابتة وبالتالي تكون المشتقّة بالنسبة لـr كذلك صفراً، وتصبح بذلك معادلة ذرّة الهيدروجين على النحو التالي:

$$\frac{8\pi^2 \mu\, r^2 \sin^2\theta}{h^2}E + \frac{\sin\theta}{\Theta(\theta)}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\sin\theta\frac{\partial\Theta(\theta)}{\partial\theta}\right) = -\frac{1}{\Phi(\phi)}\frac{\partial^2\Phi(\phi)}{\partial\phi^2}$$

وبترتيب المعادلة الأخيرة نحصل على معادلة ثيتا وهي نفس المعادلة التي حصلنا عليها في حال الدوران على سطح الكرة (ص 112) وتنطبق بذلك على الدوّار الصلد المعادلتان

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = B h J(J+1)$$

$$L = \sqrt{2IE} = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi}$$

ويمكننا حساب عزم القصور الذاتي كما يلي:

$$I = \sum_i m_i r_i^2 = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

حيث تمثّل r1 و r2 بعد كلّ من الكتلتين m1 و m2 عن محور الدوران. وإذا أخذنا بعين الاعتبار أنّ محور الدوران يجب أنْ يمرّ في مركز الثقل لضمان عدم تحرّك مركز الثقل وبالتالي انعدام أيّ أثر للحركة الانسحابيّة خلال الدوران، فإنّ بعد الكتلتين m1 و m2 عن محور الدوران هو نفسه بعد الكتلتين عن مركز الثقل والذي يتمّ تعريفه بأنّه النقطة التي يكون عندها مجموع عزوم القوّة (حاصل ضرب القوّة بطول الذراع) أو ما يسمّى بالعزوم الأولى (first momenta) صفراً والذي ينتج عنه أنّ:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2$$

ولكن $r_1 + r_2 = r_0$

$$m_1 r_1 = m_2 (r_0 - r_1)$$
$$r_1(m_1 + m_2) = m_2 r_0$$
$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0$$
$$r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r_0$$
$$r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r_0$$

إذاً

وبتعويض النتيجة الأخيرة في معادلة عزم القصور الذاتي:

$$I = m_1 \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2} \right)^2 r_0^2 + m_2 \left(\frac{m_1}{m_1 + m_2} \right)^2 r_0^2$$
$$I = \frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2} r_0^2 (m_2 + m_1) = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r_0^2 = \mu r_0^2$$

ويمكن الاستفادة من نموذج الدوّار الصلد في وصف الحركة الدورانيّة للجزيئات كما يتّضح من المثال التالي:

تدريب (1): إذا علمت أنّ طول الرابطة في جزيء الأكسجين (O2) هو 120.8 pm فاحسب عزم القصور الذاتي لجزيء الأكسجين، واحسب من ثَمّ العزم الزاوي وطاقة الدوران لجزيء أكسجين في مستوى الطاقة الأوّل (J=1). أين يقع مركز الثقل في جزيء الأكسجين؟

$$m_1 = m_2 = m_O = \frac{M_O}{N_{av}}$$

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} = \frac{m_1^2}{2m_1} = \frac{m_1}{2} = \frac{M_O}{2\,N_{av}} = \frac{15.99491\, g \cdot mol^{-1}}{2 \times 6.02 \times 10^{23}\, mol^{-1}}$$

$$\mu = 1.3285 \times 10^{-23} g = 1.3285 \times 10^{-26} kg$$

$$I = \mu r_0^2 = \left(1.3285 \times 10^{-26} kg\right) \times \left(120.8 \times 10^{-12} m\right)^2 = 1.939 \times 10^{-43} kg\, m^2$$

$$L = \sqrt{J(J+1)}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{1(1+1}\,\frac{h}{2\pi} = \sqrt{2}\,\frac{h}{2\pi} = 1.486 \times 10^{-34}\, Js$$

$$E_{rot} = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) = \frac{h^2}{8\pi^2 I} \times 2 = \frac{h^2}{4\pi^2 I} = \frac{(6.6\times10^{-34}\,Js)^2}{4\times3.14^2\times1.939\times10^{-43}\,kg\,m^2} = 5.696\times10^{-26}\,J$$

أمّا مركز الثقل فسيكون في منتصف المسافة بين الذرّتين:

$$m_1 r_1 = m_2 r_2 \qquad \Rightarrow \qquad m_1 = m_2$$

$$\mapsto \qquad r_1 = r_2$$

وهو أمر معروف سلفاً بالبديهة.

تدريب (2): إذا علمت أنّ طول الرابطة في جزيء 1H-35Cl هو 1.283 Å، فاحسب مكان مركز الثقل. احسب طاقة الدوران لهذا الجزيء في المستوى J=2 واحسب عدد الدورات التي يقوم بها في الثانية الواحدة.

$$E = \frac{1}{2} I \omega^2$$

$$\omega = \sqrt{\frac{2E}{I}}$$

$$\nu = \frac{\omega}{2\pi}$$

كيمياء فيزياء البوملرات

نصنف نوعين من البوليمرات من حيث مصادر إنتاجها, هناك البوليمرات الطبيعية و البوليمرات المحضرة:

البوليمرات الطبيعية(Naturel polymers):

هذا النوع من البوليمرات مصدره نباتي يشمل المواد السيليلوزية الموجودة في الخشب و القطن و أشجار المطاط و النباتات بصفة عامة أو حيواني و يشمل الصوف و الجلود و الشعر و الحرير الخ.

البوليمرات المحضرة(Synthetic polymers):

و يشمل هذا النوع من البوليمر المواد البلاستيكية و المطاط الاصطناعي والجلود الصناعية و الأقمشة والنايلون والبولي استر والأصباغ والطلائات والزجاج المعدني والعضوي وغيرها.

هناك ثلاثة أنواع من البوليمرات من حيث البنية الفراغية:

البوليمر الخطي (linear polymer) و البوليمر المتفرع (branched polymer) و البوليمر المتشابك (cross-linked polymer).

البوليمر الخطي تكون فيه وحدات المونمر مرتبطة مع بعضها على شكل خط مستقيم كما في الشكل التالي:

-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-CH2-

البوليمر المتفرع تكون فيه و حدات المونمر مرتبطة مع بعضها على شكل ثلاثي الأبعاد كما في الشكل التالي:

```
                  CH2-CH2-CH2-CH2-CH3
                  |
-CH2-CH-CH2-CH2-CH-CH2-CH2-CH2-
      |
        CH-CH2-CH2-CH3
```

البوليمر المتشابك تكون فيه و حدات المونمر مرتبطة مع بعضها مكونة شبكة ثلاثية الأبعاد كما في الشكل التالي:

```
-CH2-CH-CH2-CH2-CH2-CH-CH2-CH-
 |          |
-CH2-CH-CH2-CH2-CH-CH-CH2-CH2-
          |
-CH2-CH2-CH2-CH-CH-CH2-CH-CH2-
        |        |
```

درجة تبلمر المونمر:(Polymerization degree)

نعني بدرجة تبلمر المونمر($\overline{D}p$)معدل عدد الوحدات المونمرية التي تكون سلسلة البوليمر.

و تحسب كالتالي: إذا كان متوسط الوزن الجزيئي العددي للبوليمر المراد تحديد درجة تبلمره معروف و ليكن $\overline{Mn}$ ووزن المونمر المكون له معروفكذلك و ليكن Maفان درجة تبلمر ($\overline{Dp}$) لهذا البوليمر تساوي:

$$\overline{Dp} = \frac{\overline{Mn}}{M_a}$$

أو أذا كان متوسط طول السلسلة البوملرية معروف ($\overline{\Gamma}$) و طول المونمر معروف كذلك (a) فان $\overline{Dp}$ يساوي:

$$\overline{Dp} = \frac{\overline{\Gamma}}{a}$$

تسمية البوليمرات

تسمى البوليمرات نسبة إلى المونمر المكون لها مثل:

البولي ايثلين (متعدد الايثلين): ويرمز له بالصيغة: -n[-CH2-CH2-]-

تمثل n عدد وحدات الايثيلين التي تكون سلسلة البوليمر و غالبا ما تكون مساوية ل Dp.

البولي ستايرين (متعدد الستايرين) و يرمز له بالصيغة: -n[CH(C6H5)-CH2]-

البولي أكسيد الايثلين(متعدد أكسيد الايثلين) و يرمز له بالصيغة : -CH2-CH2O-]-
]n-

أنواع البلمرة:

نصنف البلمرة على نوعين بلمرة الاضافة و بلمرة التكثف.

2-1. بلمرة الإضافة(Polyaddition)

نعني بالبلمرة الاضافية كل تفاعل متعدد الإضافة لمركب غير مشبع أو حلقي. عندما هذا الأخير لا يحتوي إلا على موقع غير مشبع آو حلقي فان التحويل يؤدي إلى تسلسل خطي ينتهي بتكوين سلاسل بوليمرية طولها يحتوي من 1000 إلى 10000 وحدة مونمرية في كل سلسلة. مثلا الستايرين (C6H5-CH=CH2) حيث جزيئاته تحتوي على مجموعة غير مشبعة فينيلية(Insatured vinyl group) و الأكسيد الاثلين (CH2-CH2O)الذي جزيئاته تكون على شكل حلقي غير متجانس يتبلمران :

$$n \times (C_6H_5 - CH = CH_2) \longrightarrow -[-CH(C_6H_5) - CH_2 -]_n -$$

بلمرة الستايرين

البولي (الستايرين) الستايرين

الوحدة المونمرية هي هنا: -CH(C6H5) –CH2-

و يسمى n درجة التبلمر أو درجة البلمرة و يعني متوسط عدد الوحدات المونمرية المكونة للسلسلة.

بلمرة أكسيد الاثلين (Polymerization of ethylene oxide)

$$n \times (CH_2 - CH_2O) \longrightarrow -[CH_2 - CH_2 - O-]_n -$$

أكسيد الاثلين البولي (أكسيد الاثلين)

السلوكيات العامة لتفاعلات البلمرة

:(general behavior of polymerization reaction)

بصفة عامة, كل مونمر خالي تماما من الشوائب لايتبلمر من تلقاء نفسه عندما يكون محمي جيدا من الضوء و موجود عند درجة حرارة منخفضة. لكن يكفي فقط شائبة حمضية أو قاعدية أو وجود اكسجين مذاب في المونمر حتى تتم البلمرة و التفاعل يكون طارد للحرارة و سريع قد ينجم عنه انفجارا , لهذا السبب ننصح المستخدمين لهذه المواد بإضافة إلى المونمر مثبط (inhibitor) قبل تخزينه أوأثناء نقله من مكان إلى أخر بكمية كبيرة. عند ما يوراد بلمرة هذه المواد يستلزم في هذه الحالة التخلص من هذه المواد بالتقطير تحت ضغط منخفض بعد ذلك يضاف إلى المونمر النقي حافز ما.

و بصفة عامة تفاعل بلمرة الإضافة يلخص كما في المراحل التالية:

البدء

$$\boldsymbol{M} \longrightarrow \boldsymbol{M}$$ (تفاعل بطيء)

النمو

$$M * + M \longrightarrow M_2^*$$

$$M_2^* + M \longrightarrow M_3^*$$ (تفاعل سريع)

$$M_i^* + M \longrightarrow M_{i+1}^*$$

النهاية

في هذه المرحلة النهاية تكون حسب نوعية الحافز إذا كان الحافز جدرا حرا فالنهاية

تمر باحتمالات عديدة منها:

انتقال الجذر إلى الشوائب

انتقال الجذر إلى المونمر

اتحاد ماكروجزيئتين(two macromolecules) و تكوين جزيء اكبر

انتقال الجذر إلى المذيب

تكوين رابطة مزدوجة على الوحدة الأخيرة للسلسلة

إذا كان الحافز ايونا فالنهاية تكون مختلفة مقارنة مع البلمرة الجذرية و ذلك لان نهايات السلاسل البولمرية الكربانيونية لا تتفاعل مع بعضها و لهذا السبب لا يوجد في هذا النوع من البلمرة آلية مشابهة لحركية الاتحاد أو الانشطار كالتي تحدث في البلمرة عن طريق الجذور الحرة.

يمكن القول في هذه الحالة إذا كان الوسط التفاعلي خاليا تماما من الشوائب التي يمكن أن تتفاعل مع الماكروايون(macroion) فان هذه البلمرة لا تكون لها مرحلة نهائية و البوليمرات الناتجة عنها تسمى "بوليمرات حية" .

في حالة إضافة حمض في نهاية التفاعل فالبلمرة تنتهي ببوليمر كامل التفاعل.

لكي نتمكن من معرفة آلية بلمرة الإضافة بالتدقيق نتطرق إلى دراسة كل نوع منها:

2-2-1. البلمرة عن طرق الجذور الحرة

:(Free radical polymerization)

هذا النوع من البلمرة يعتمد على حوافز قادرة على تكوين جذور حرة عند درجات حرارة معتدلة مثل البايروكسيدات و الازونيتريلات أما المونمرات القادرة على التبلمر بهذه الحوافز هي مركبات فينيلية (vinylic compounds) تحتوي أساسا على مجموعة ساحبة للالكترونات (electroatractive)

مثل: الستايرين(styrene) و الاكريلات(acrylates) و المثاكريلات (methacrylates) واحماضها والفينايل كلوريد (vinylchloride) و الاكرلمايد (acrylamide) الخ.

وآلية هذه البلمرة تمر كما ذكرناه أنفا بمراحل ثلاثة هي:

البدء (initiation)

تكون مرحلة البدء كالتالي:

تكوين الجذور الحرة:

$$A_2 \xleftarrow{\Delta / h\gamma} 2A^*$$

تتم هذه المرحلة إما بالتسخين آو بالإشعاع كالفوق البنفسجي UV radiation

تكوين المركز النشط:

$$A^* + M \longrightarrow A - M^*$$

(المركز النشط)(active center)

النمو(propagation)

في هذه المرحلة يتم نمو السلسلة بإضافة مونمر تلو الأخر على المركز النشط كالتالي:

$$A - M^* + M \longrightarrow A - M - M^*$$

مرحلة تكوين الماكرو جدر(macroradical)

$$A-M_2^{*}+\boldsymbol{n}\times M\longrightarrow A-M_{n+2}^{*}$$

(الماكرو جدر-macroradical)

النهاية (termination)

في هذا الطور يكتمل نمو السلاسل البوليمرية كالتالي:

1- إما بالتحويل أيالماكروجدر(macroradical) يتشبع باقتلاع ذرة (بشكل عام ذرة هيدروجين أو ذرة هالوجين) من جزيء موجود في الوسط التفاعلي كجزيئات المذيب أو جزيئات الشوائب أو جزيئات المونمر أو من البوليمر نفسه كما هو موضح في الشكل التالي:

$$R-M_i^{*}+H-T\xrightarrow{(transfert)}R-M_i-H+T^{*}$$

(ماكروجزيء غير نشط) (عامل التحويل - transfer agent)

في هذه الحالة عامل التحويل يبطل فعالية الماكروجزيء (macromolecule) وباستطاعته بدء نمو سلسلة بوليمرية جديدة كما هو في الشكل:

$$T^{*}+M\longrightarrow T-M^{*}$$

تفاعلات التحويل في هذا النوع من البلمرة لا ينقص من عدد المراكز النشطة و لا يؤثر على حركية البلمرة و لكن بما انه يوقف النمو الطبيعي لسلاسل البوليمر في نفس الوقت يبتدئ نمو سلاسل جديدة يقلل من طول السلاسل و يؤثر على وزنها الجزيئي و توزيعه.

2- إما باتحاد سلسلتين متجاورتين و تكوين سلسلة أطول كما في الشكل التالي:

CH3- CHX-[CH2-CHX]m-CH2-CHX-CH* + *CH2- CHX-[CH2-CHX]p-CH3

2-2-2.البلمرة الانيونية (anionic polymerization)

البلمرة الانيونية يكون فيها المركز النشط (active center) أنيون وبصفة خاصة كربنيون (carbanion)عندما يكون الموئمر أليفين(olefin). من بين الحوافز التي باستطاعتها تكوين مراكز نشطة نذكر منها: المواد القوية القوية بمفهوم برونشتد(Bronsted) وتمر هذه البلمرة كما في البلمرة عن طريق الجذور الحرة بالأطوار التالية:

البدء

إن أليفين ما يمكن تنشيطه بتفاعله مع قاعدة بمفهوم برونشتد (-B) أو بآلية إرجاع أحادي الإلكترون(monoelectronic) .

$$B^{(-)} + CH_2 = CH(A) \longrightarrow B - CH_2 - (A)HC^{(-)}$$

(مونمر على شكل كربانيون منشط)

الكربانيون المكون هو عبارة عن جسيم يحتوي على كربون يحمل زوج من الالكترونات الحرة.

القاعدة (-B) يمكنها أن تكون:

ايون الهايدروكسيل(-OH) الناتج عن انشطار KOH أو NaOH في الأوساط المائية بحيث لا يتفاعل مع المجموعة الوظيفية (A) للمونمر مثل CH2=C(CN)2 .

ايونات الالكوكسايل (alcoxyle) او الفاينوكسايل (phenoxyle) .

ايون الامايديور(-NH2) المتكون في الامونيا المميئة(NH4OH) بانشطار الامايديور.

كربنيون محرر((-)R) في وسط خامل كالهايدروكربون(hydrocarbon) و الايثر(ether) المكونة من انشطار المواد العضومعدنية(organometallic) مثل: -R Li , R-Mg-X كالتالي:

$$R-Li \longrightarrow R^{(-)} + Li^{(+)}$$

$$R-Mg-X \longrightarrow R^{(-)} + Mg(X)^{(+)}$$

الإرجاع الأحادي الالكترونات (monoelectronic reduction)

المعادن الكثيرة الإرجاع كالقلويات يمكنها الإرجاع بالتحويل إلى أحادي لالكترونات الاليفينات الحاوية على مجموعة مستبدلة (A) (substituent group) ساحبة للالكترونات.

$$B^{(-)}......Me^{(+)} + CH_2 = CH(A) \longrightarrow B-^{*}CH_2-(A)HC^{(-)}, Na^{(+)}$$

أنيون جذر(Anion radical) ايون المعدن

في هذه الحالة نتحصل على أنيون جذر الذي لا يمكث طويلا في هذه الوضعية كي يتحول باتحاده مع أنيون جذر أخر إلى ثنائي الكربانيونdicarbanion( ) حسب المعادلة التالية:

$$2\times[CH_2-(A)HC^{(-)}.....Na^{(+)}] \longrightarrow Na^{(+)}....^{(-)}CH(A)-CH_2-CH_2-(A)HC^{(-)}....Na^{(+)}$$

(داي كربانيون- dicarbanion)

النمو.

نمو السلاسل البوليمرية في هذا النوع من البلمرة يتم عبر تفاعلات متتالية من النوع التالي:

$$\boldsymbol{B}-CH_2-(A)HC^{(-)}....Me^{(+)}+CH_2=CH(A)\longrightarrow B-CH_2-CH(A)-CH_2-(A)HC^{(-)}....Me^{(+)}$$

داي مر منشط (dimer actived) مونمر منشط (monomer actived)

و بصفة عامة إذا كان M يمثل المونمر يمكن كتابة مرحلة النمو كالتالي:

$$B-M^{(-)\cdot}...Me^{(+)}+M\longrightarrow B-M-M^{(-)}....Me^{(+)}$$

$$B-M_i-M^{(-)}....Me^{(+)}+M\longrightarrow B-M_{i+1}-M^{(-)}....Me^{(+)}$$

في كل خطوة يتم إدخال مونمرM بين الانون (-)M و الكاتيون(+)Me المعدني.

النهاية.

من البديهي أن النهايات الكربانيونية للسلاسل البولمرية المتكونة في المرحلة السابقة لا تتفاعل مع بعضها لبعض وبما ان هذا النوع من البلمرة يقتضي العمل في وسط خاليا تماما من الشوائب فالمرحلة النهائية في هذه الحالة غير موجودة و البوليمر الناتج يسمى "بوليمر حيا"(Live polymer) إلافي حالة إضافة قليل من مركب حامضي في هذه المرحلة فيتم تعديل الكربانيون والحصول على بوليمر ميت أو مكتمل. نعني بالبوليمر الحي تفاعله من جديد في حالة إضافة المونمر إليه.

3-2-2. البلمرة الكاتيونية (Cationic polymerization)

البلمرة الكاتيونية للاليفينات تتم بتكوين مراكز نشطة كربوكاتيونية و تمر كما في البلمرة الانيونية بالمراحل التالية:

البدء

في هذا النوع من البلمرة التفاعلات يمكن أن تبدأ باستعمال الحوافز المختارة من بين الحوافز الحمضية حسب مفهوم برونشتد أو لويس أو بمركبات يمكنها أن تؤدي إلى في أخر المطاف إلى كربوكاتيونات.

تفاعل حوامض برونشتد مع الاليفينات

إن الأحماض البوتونية القوية (AmH) مثل: HCl, H2SO4, HClO4, CCl3CO2H تنشطر بسهولة و تعطي بروتون (+)Hيثبت على جزيء الاليفين مما يكون كربوكاتيون كما في المعادلة التالية:

$$AmH \longrightarrow Am^{(-)} + H^{(+)}$$ (انشطار الحامض)

$$H^{(+)} + CH_2 = CH(A) \longrightarrow CH_3 - (A)HC^{(+)}$$ (تنشيط الموغر- البدء)

(موغر منشط على شكل كربوكاتيون)

الكربوكاتيون هو جزيء يحتوي على درة كربون غير مشبعة وتحتوي على نقص الكتروني ممثل في الكترونين.

إن إضافة بروتون((+)H) للمونمر يكون سهلا عندما المجموعة المستبدلة (A) للمونمر تؤثر على الرابطة المزدوجة بقطبية سالبة على الطرف الغير مستبدل , في هذه الحالة نجد المونمرات التي تتبلمر بسهولة بالطريقة الكاتيونية كما هو الحال في الايزوبيوتين(isobutene) و الايثرات الفينيلية (CH2=CH-O-R) و مشتقات الستايرين التي تحمل في موقعها البارا(para) مستبدل R أو OR.

تفاعل حوامض لويس مع الاليفينات

إن حوامض لويس تحتوي على هالوجينات المعادن الموجودة في مجموعة (III) من الجدول الدوري للعناصر نذكر منها: BF3, AlCl3 الخ و المحتوية على المعادن التحويلية مثل: ZnCl2, SnCl4, TiCl4, SbCl5 الخ.

$$MeX_n + SH \longrightarrow MeX_nSH \longrightarrow MeX_nS^{(-)} + H^{(+)}$$

في غالب الأحيان هذه المركبات في حالة نقاوة تامة وغير مميئة(anhydre) تعتبر حوافز غير فعالة و تصبح فعالة بمصاحبتها لمساعدات الحوافز (co-catalyst) مثل HX, H2O, R-OH كما تبينه المعادلات التالية:

Me : معدن تحويلي

و $BF_3 + HF \longrightarrow BF_4H \longrightarrow BF_4^{(-)} + H(+)$

و $AlCl_3 + H_2O \longrightarrow AlCl_3OH_2 \longrightarrow AlCl_3OH^{(-)} + H^{(+)}$

المركبات التي يمكنها أن توفير كربوكاتيونات

عندما الحافز يكون هالوجنيور الالكويل (Alcoyle Halogenure) آو الايثر(ether)

فان آلية الحفز تصبح مختلفة قليلا عن السابقة كما توضحه المعادلة التالية:

$$BF_3 + [C_2H_5]_2O \longrightarrow BF_3,[C_2H_5]_2O \longrightarrow BF_3OC_2H_5^{(-)} + C_2H_5^{(+)}$$

و منه:

$$C_2H_5^{(+)} + CH_2 = CH(A) \longrightarrow C_2H_5 - CH_2 - (A)HC^{(+)}$$

النمو

هذه المرحلة تشبه إلى حد بعيد التي خطتها البلمرة الانيونية و فيه النمو الكاتيوني يتم بإدخال جزيئات المونمر الواحد تلوى الأخر بين الكربوكاتيون المكون و الايون المرافق له.

إذا كان التفاعل يتم باستخدام الحامض AmH يمكن تمثيل هذه المرحلة كالتالي:

$$H-CH_2-(A)HC^{(+)},Am^{(-)}+CH_2=CH(A)\rightarrow H-CH_2-CH(A)-CH_2-(A)HC^{(+)},Am^{(-)}$$

داي مير منشط   مونمر منشط

(Dimer actived)   (monomer active)

و ليكن:

$$H-M^{(+)}...Am^{(-)}+M\longrightarrow H-M-M^{(+)}...Am^{(-)}$$

و

$$H-M_i-M^{(+)}...Am^{(-)}+M\longrightarrow M-M_{i+1}-M^{(+)}...Am^{(-)}$$

مرحلة النمو تتأثر بطبيعة الحافز (AmH) و بطبيعة المذيب المستعمل في البلمرة أو بعبارة أخرى تتأثر بقوة الشد بين الزوج ألايوني الموجود في كل سلسلة من البوليمر (+)M---….Am(-),

النهاية

تشبه كذلك التي تمر بها البلمرة الانيونية إلا في حالات شاذة لا نتطرق لها في هذا المقرر.

البلمرة التناسقية (Coordination polymerization)

نسمي بلمرة ايونية تناسقية عندما مساعد الايون أو الايون المعوض يوجه البنية الهندسية (Stereochemie) للتفاعل بتناسقه مع مواقع موجودة في المونمر أو في التسلسل المكون.

في هذا المقرر نكفي فقط بإعطاء بعض المعلومات على البلمرة التناسقية المحفزة بحوافز زايكلر- ناتا(Ziegler-Natta).

البلمرة بحوافز زيكلر – ناتا (Ziegler-Natta polymerization)

نجمع تحت تسمية حوافز زيكلر- ناتا كل الأنظمة المحفزة الثنائية المعدن التي تجمع: مركب عضو معدني (organometallic) أو هايدرور معدن (metalhydrure) ينتمي إلى مجموعات I و II و III من عناصر الجدول الدوري و الأكثر فعالية التي تنتمي إلى المجموعة III و خاصة منها الألمنيوم مثل:

هايدرور الالمنيوم AlH_3

ثلاثي كلور الاليمنيوم$AlCl_3$

ثلاثي الكويل المنيومAlR_3

احادي الكلورو داي المنيوم$AlClR_2$

و مشتق معدن تحويلي ينتمي إلى المجموعات IV و V و VI نذكر منها:

التيتان (Titane) على أشكال: $Ti(4+)$ و $Ti(3+)$ و $Ti(2+)$

الفناديوم (Vanadium)على أشكال: $V(5+)$ و $VO(3+)$ و $V(4+)$ و $VO(2+)$

الموليبدن(Molybdane) على شكل: $Mo(5+)$

التانكستن(Tungesten) على الشكل: $W(6+)$

الكروم (Crome) على أشكال: $Cr(6+)$ و $Cr(3+)$

هذا المشتق يمكن أن يكون اسيتايلاسيتونات(acetylacetonate) أو سايكلو بنتادابنيل(cyclopentadienyl) أو الكولات(alcolate).

نظرا لكثير من العوامل إن آلية بلمرة زيكلر- ناتا معقدة في مجملها.

ظروف البلمرة

يمكن تقسيم ظروف البلمرة إلى نوعين أساسيين:

البلمرة المتجانسة(homogenous polymerization)

البلمرة الغير متجانسة (heterogenous polymerization)

3 - تقنيات البلمرة

3-1. البلمرة المتجانسة

تتم البلمرة المتجانسة في وسط متجانس سائل أو صلب أو غاز و هذا النوع يقتصر عادة فقط في العمل على مستوى المختبرات نظرا لصعوبة سير العملية و استخلاص البوليمر الناتج.

تشمل البلمرة المتجانسة البلمرة الكتلية و بلمرة المحاليل:

البلمرة الكتلية(Bulk polymerization)

يتم هذا التفاعل بوجود المونمر و الحافز فقط على شكل محلول وتجري البلمرة في ظروف مناسبة كدرجة الحرارة و الضغط و نقاوة المونمر حسب نوعية الحافز المستعمل في البلمرة . يتميز هذا النوع من البلمرة بالارتفاع الشديد في اللزوجة مما يعرقل حركية البلمرة في الوصول إلى مردود أعلى. هذه التقنية غير مرغوب فيها على المستوى الصناعي رغم استغنائها الكلي عن المذيب و ذلك لعدم التحكم في درجة حرارة التفاعل و صعوبة عملية استخلاص البولمر الناتج بعد التفاعل من الوسط التفاعلي العالي اللزوجة وتنظيف المفاعلات بعد العملية.

بلمرة المحاليل(Solution polymerization)

خلافا للبلمرة الكتلية إن البلمرة في وسط المحلول تتم بوجود المذيب و تتميز بحركية أبطاء من الكتلية و لكنها تؤدي في نهاية المطاف إلى مردود أعلى. في هذا النوع من البلمرة اللزوجة تكون متوسطة مما تسهل في التحريك و التحكم في درجة حرارة الوسط التفاعلي و تعتبر هذه الطرقة مفضلة عندما يراد تحظير البوليمرات بشكل محاليل حيث لا حاجة للتخلص من المذيب مثل ذلك بعض البوليمرات المستخدمة في صناعة الأصباغ و اللواصق و مواد الطلاء أو تحويلها إلى بوليمرات أخرى كالبولي فاينيل اسيتيت(polyvinyl acetate) إلى بولي فاينيل الكحول (polyvinyl alcohol)

3-2. البلمرة الغير متجانسة:

تتميز هذه البلمرة في العمل في أوساط تحتوي على أكثر من طور.

مثل:

- المونمر غازي والحافز صلب و المذيب سائل,
- المونمر سائل و المذيب لا يتجانس مع المونمر و الحافز صلب,
- المونمر سائل و المذيب لا يتجانس مع المونمر و الحافز سائل.

و أهم أنواع هذه التقنيات نذكر منها:

البلمرة في المستحلبات(Emulsion polymerization)

هذا النوع من البلمرة يجري في وسط مستحلب مكون من سائل العضوي عادة ما يكون المونمر و ماء و حافز يذوب في المونمر و يضاف إلى هذا الخليط الغير متجانس كمية قليلة من الصابون (surfactant) بحيث المستحلب المكون يكون غنيا بالماء.

تفاعل البلمرة يتم في دخل الجسيمات الغروية(micelles) المحتوية على المونمر و الحافز, أما الماء الموجود بكثرة في الخليط يحيط بهذه الجسيمات و يكون مرسب للبوليمر بعد تكوينه كما هو موضح في الأشكال التالية :

جزيئات الماء

المونمر

+ الحافز

تستخدم هذه التقنية في تحضير العديد من البوليمرات الفينيلية (vinylic polymers) على المستوى الصناعي بواسطة الجذور الحرة كالبولي ستارين (polystyrene) و البولي كلورايد الفاينيل (polyvinylchloride) و المطاط الصناعي المكون من البوليمر المشترك ستارين- بيوتادين (copolymer(styrene-butadiene), الخ.

البلمرة في العوالق(Suspension polymerization)

هذا النوع من تقنيات البلمرة يكون فيه الوسط التفاعلي مكون من الماء بكثرة و المونمر منتشر فيه على هيئة قطيرات (dropleters) متعلقة في الوسط التفاعلي. أما البوليمر المتكون يشكل طور صلب غير ذائب في الوسط المائي نظرا لكثافته العلية بالنسبة للوسط الموجود فيه فيترسب على أشكال مختلفة بودرا (Powder) أو حبيبات أو قطع صغيرة الخ.

تستعمل هذه التقنية كذلك على المستوى الصناعي حيث يتم بها تحضير العديد من البوليمرات الفاينيلية بواسطة الجذور الحرة مثل البولي (ستايرين) و البولي (مثيل ميثا كريليت)(polymethylmethacrylate) و البولي (كلوريد الفاينيل)(polyvinylchloride) و البولي (كلوريد الفاينيلين) (polyvinylidenechloride) و البولي (اكريلونتريل) (polyacrylonitrile).

4- بلمرة التكثيف (Condensation polymerization)

تعتمد بلمرة التكثيف على مونمرات تحتوي على الأقل على مجموعتين وظيفيتين(two functional) (groups).

في البوليمرات الخطية المونمرات التي تدخل في تركيبها تحتوي على مجموعتين وظيفيتين مثل:

HO-Si(CH3)2-OH , H2N-(CH2)4-NH2 , H2N-CH(CH3)-OH , HO-C(CO)-CH2-CH2-C(CO)-OH , الخ.

أما البوليمرات المتشابكة تحضر من المونمرات ذات ثلاثة مجموعات وظيفية أو أكثر مثل:

HO-Si(CH3)OH-OH , H2N- CH2-CH(NH2)-CH2-NH2 , HO-CH2-CH(NH2)-CH2-CO-OH , Cl-Si(OH)2-Cl

آلية بلمرة التكثيف :

يتم في بلمرة التكثيف ترابط جزيئات المونمر مع بعضها لبعض شيء فشيء مع حذف جزيئات صغيرة كجزيئات الماء لتكوين سلاسل بولمرية قصيرة (oligomers) مكونة من اثنين أو ثلاثة وحدات مونمرية أو أكثر قليلا أي أن المونمر يختفي منذ المراحل الأولى من التفاعل ثم ترتبط هذه السلاسل القصيرة مع بعضها لتكوين سلاسل أطول فأطول و في نهاية المطاف نتحصل على بوليمرات ذات أوزان جزيئية عالية. الشكل التالي يوضح هذه الآلية:

مثال 1:

$$HO\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}OH + HO\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}OH \longrightarrow HO\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}OH + H_2O$$

$$HO\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}OH + HO\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_2\text{-}OH \longrightarrow HO\text{-}[Si(CH_3)_2\text{-}O\text{-}]_3\text{-}OH + H_2O$$

الخ.

مثال 2:

$$H_2N\text{-}(CH_2)_3\text{-}OH + H_2N\text{-}(CH_2)_3\text{-}OH \longrightarrow H_2N\text{-}(CH_2)_3\text{-}HN\text{-}(CH_2)_3\text{-}OH + H_2O$$

$$H_2N\text{-}(CH_2)_3\text{-}HN\text{-}(CH_2)_3\text{-}OH + H_2N\text{-}(CH_2)_3\text{-}HN\text{-}(CH_2)_3\text{-}OH \longrightarrow H_2N\text{-}[\text{-}(CH_2)_3\text{-}HN\text{-}]_3\text{-}$$

الجدول التالي يبين بعض البوليمرات المحضرة بالتكثيف من المونمرات المناسبة لها.

البوليمر	الصيغة الكيميائية	المونمر
بولي(استر) Polyester	HO-[-CO-CH2-CH(COOR')-O-]n-H	HO-CO-CH2-CCOOR'-OH
بولي(كربونات) Polycarbonate	-[-RO-CO-O-]n-R	RO-CO-OR
بولي(امايد) Polyamide	H-[-NH-R-NH-CO-R'-CCO-]n-OH	H2N-R-NH-CO-R'-CCO-OH
بولي(ايثر) Polyether	-[-(CH2)p-O-]n-	HO-(CH)p-OH
بولي(يوريا) Polyurea	-[-CO-NH-]n-	NH2-CO-NH2
بولي(سايلوكسان) Polysiloxane	HO-[-Si(R)2-O-]n-	HO- Si(R)2-OH
بولي(يوريثان) Polyurethane	H-[-O-CH2-O-CO-NH-(CH2)p-]n-NCO	HO-CH2-O-CO-NH-(CH2)p-NCO

4- الأوزان الجزيئية للبوليمرات

إن مفهوم الأوزان الجزيئية للبوليمرات يختلف عن الأوزان الجزيئية للمركبات الأخرى لان سلاسل البوليمر تتباين في أطوالها لهذا السبب يعنى بالوزن الجزيئي للبوليمرات عادة معدل الأوزان الجزيئية (Average molecular weights) و ليس الأوزان الجزيئية المطلقة.

هناك أكثر من نوع من الأوزان الجزيئية للبوليمرات نذكر منها:

متوسط الوزن الجزيئي العددي

(Number Average molecular weight)

يرمز له ب $\overline{M}n$ و هذا النوع من الوزن الجزيئي يعتمد على عدد سلاسل البوليمر في العينة المراد تحليلها و يتم تحديدها بالعلاقة التالية:

$$\overline{M}n = \frac{\sum N_i \times M_i}{\sum N_i}$$

حيث ان Ni و Mi يرمزان على التوالي إلى عدد السلاسل البوليمرية (i) و الوزن الجزيئي لها.

متوسط الوزن الجزيئي الوزني(weight average molecular weight) و يرمز له ب $\overline{M}w$ و يستند إلى إيجاد هدا الوزن إلى كتل السلاسل البوليمرية المراد معرفة وزنها الجزيئي و يتم تحديدها بالعلاقة التالية:

$$\overline{M}w = \frac{\sum N_i \times M_i^2}{\sum N_i \times M_i}$$

متوسط الوزن الجزيئي ألزوجي(Viscosimetric average molecular weight)

$\overline{M}v$ و هذا النوع من الأوزان الجزيئية يعتمد في قياسه على لزوجة محلول يحتوي البوليمر المراد معرفة وزنه الجزيئي و يتم تحديدها بالعلاقة التالية:

$$\overline{M}v = \left[\frac{\sum Ni \times M_i^{a+1}}{\sum Ni \times Mi}\right]^a$$

حيث أن a هو ثابت تتراوح قيمته بين 0.5 و 0.9 و عندما تصبح $a = 1$ فيصبح عندئذ متوسط الوزن الجزيئي ألزوجي $\overline{M}v$ مساويا متوسط الوزن الجزيئي ألوزني $\overline{M}w$.

و لذلك يكون معدل الوزن الجزيئي اللوزوجي دائما اقل أو مساويا لمعدل الوزن الجزيئي ألوزني و ليس أعلى منه و تتدرج القيم الثلاثة للأوزان الجزيئية كالتالي:

$$\overline{M}w > \overline{M}v > \overline{M}n$$

النسبة $\frac{\overline{M}w}{\overline{M}n}$ تسمى بنسبة توزيع الأوزان الجزيئية (molecular distribution weightو يرمز لها بحرف (Iو تعني كذلك معامل تعدد الجزيئات (Polydispersity index)

عندما قيمة (I) تقترب من الواحد نقول بان البوليمر آحادي الجزيئات (monodisperse) يعني هذا بان جزيئاته لها تقريبا نفس الطول و نفس الوزن بينما إذا كانت هذه القيمة تبتعد عن الواحد فالبوليمر يكون متعدد الجزيئات) (polydisperse أي أن جزيئاته مختلفة في الطول و الوزن.

5. طرق إيجاد الأوزان الجزيئية للبوليمرات

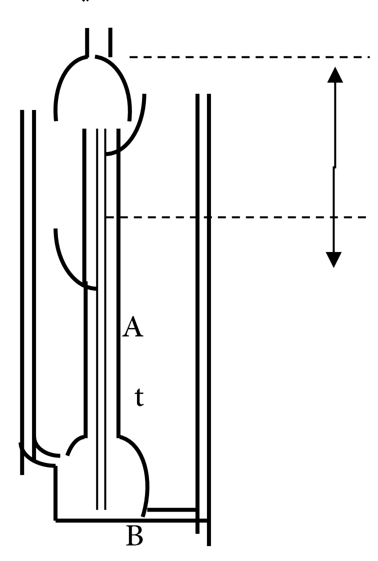
لإيجاد الأوزان الجزيئية للبوليمرات هناك عدة طرق تعتمد جميع هده التقنيات على بعض خواص البوليمرات . و قد صممت العديد من الأجهزة التي تعتمد على قياس تغيير هده الخواص مع الوزن الجزيئي للبوليمر. من هذه الأجهزة من هو مفيد لقياس الأوزان الجزيئية العالية و منه ما هو مفيد لقياس الأوزان الجزيئية المنخفضة و على هدا الأساس يجب اختيار الطريقة المناسبة. في هدا الجزء نعد فقط البعض من هده الطرق المستعملة بكثرة في المختبرات المتخصصة.

1-5. تعيين معدل الأوزان الجزيئية بطريقة قياس اللزوجة

يعتبر تعيين الوزن الجزيئي للبوليمرات بواسطة قياس اللزوجة من الطرق المألوفة في المختبرات و ذلك لسهولة و بساطة الأجهزة المستعملة . أن محاليل البوليمرات تتميز بصفة فريدة تختلف عن محاليل المواد الأخرى بكونها أكثر لزوجة و أن هذه اللزوجة تعتمد على الوزن الجزيئي للبوليمر المذاب و تركيزه في المحلول

و درجة الحرارة و نوعية البوليمر و بنيته الكيميائية و الهندسية و طبيعة المذيب الخ.

و تقاس لزوجة محلول مكون من بوليمر و مذيب اعتماد على أنبوب شعري يسمى بأنبوب يوبلأهد (Ubelohde tube) و شكله كالتالي:



يتم في هذا الجهاز قياس زمن انسياب المذيب المستخدم في تكوين المحلول البوليمري و ليكن (to) ثم قياس زمن انسياب المحلول نفسه و ليكن (t) وهذا الزمن يعبر عن الزمن المستغرق لمرور كمية معينة من المحلول عبر الأنبوب و الزمن المستغرق لنفس الكمية من المذيب في نفس درجة الحرارة. عبر هذه القياسات يمكن حساب الزوجة كالتالي:

اللزوجة النسبية (Relative viscosity)

$$\eta_{rel} = \frac{t - t_o}{t_0}$$

اللزوجة المختزلة (Reduced viscosity)

$$\eta_{red} = \frac{t - t_0}{C \times t_0} \quad \text{أي أن} \quad \eta_{red} = \frac{\eta_{rel}}{C}$$

C : تركيز المحلول

و من هذه العلاقة يمكن معرفة اللوزوجة الجوهرية كالتالي :

اللزوجة الجوهرية (Intrinsic viscosity)

$$[\eta] = \left(\frac{t - t_0}{C \times t_0}\right)_{C \to 0} \quad \text{أي أن} \quad [\eta] = (\eta_{red})_{c \to 0}$$

لتحديد الوزن الجزيئي $\overline{Mv}$ يستلزم تحضير عدة محاليل ذات تراكيز مختلفة C1 و C2 و C3

و C4 الخ ثم رسم المنحنى البياني (η_{red}) بدلالة التركيز Ci ثم تمديد الخط حتى $Ci = 0$

و من اللزوجة الجوهرية [η] نستطيع إيجاد متوسط الوزن الجزيئي اللزوجي $\overline{M}v$ بتطبيق علاقة مارك هوفينك (Mark Houwink) كالتالي:

$$[\eta] = K \times \overline{M}_V^a$$

و منه :

$$\overline{M}_V = e^{\left(\frac{\ln[\eta] - \ln k}{a}\right)}$$

K و a هي ثوابت تعتمد على نوع البوليمر و المذيب المستعمل و درجة الحرارة المحلول.

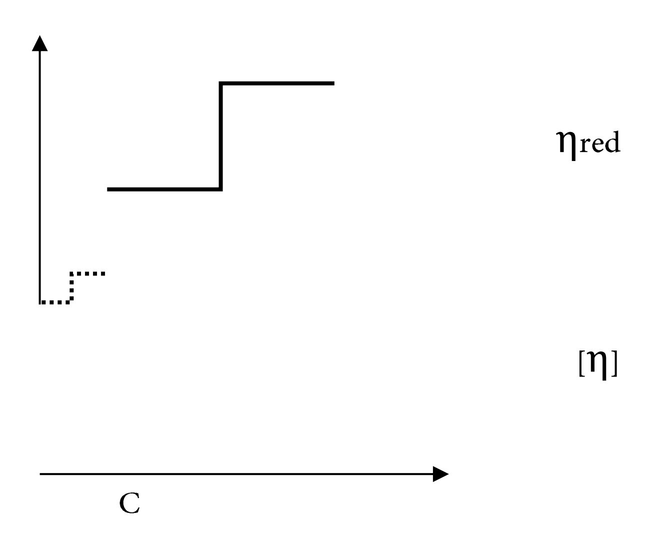
مثال:

ما هو الوزن الجزيئي أللزوجي للبولي ستارين علما بان نتائج قياس اللزوجة المختزلة بدلالة تركيز البوليمر في المذيب كانت كالتالي:

Red(dl/g)η	1.02	0.92	0.87	0.823
C(g/dl)	0.2	0.1	0.05	0.0025

و ثوابت اللزوجة للمحلول k و a عند درجة حرارة القياس 30oC: 5-10 و 0.72 .

الحل:



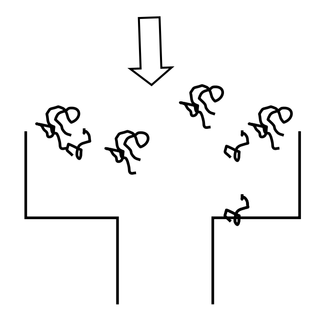
الرسم البياني ηred بدلالة التركيز C مع تمديد الخط عند C=0 أدى إلى 0.82 = [η] dl/g

5 -2. تعيين معدل الوزن الجزيئي

باستعمال طريقة الكروماتوغرافيا الفصل بالحجم

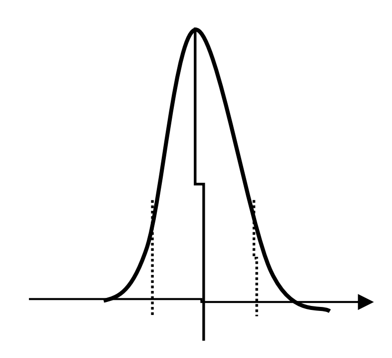
SEC (Exclusion by size chromatography)

تسمى كذلك هده الطريقة بالكروماتوغرافيا باستعمال الهلام النافد (gel permeation Chromatography) و تعتمد على عمود كروماتوغرافي مختلف عن التي يستعمل في الفصل التقليدي للمواد العضوية حيث الأعمدة فيها تتعبا ببوليمرمتشابك (polymer cross-linked) يحتوي على مسامات عادة ما يكون هدا البوليمر بولي ستارين و يتم الفصل ابتداء من الجزيئات الكبيرة ثم المتوسطة ثم الصغيرة عكس آلية الكروماتوغرافيا العادية التي أعمدتها تحتوي على داعم مغطى بطور ثابت مكون من بوليمر قطبي أو غير قطبي حسب المواد المراد فصلها و فيها الجزيئات تفصل حسب قطبيتها و الصغيرة تفصل أولا ثم المتوسطة فالكبيرة.



استثمار المعلومات من الجهاز:

بعد حقن المحلول المحتوي على عينة البوليمر المراد تعيين وزنه الجزيئي هدا الاخير يسلك المسار الموضح في الشكل أعلاه حتى يظهر على شاشة الكمبيوتر ما يلي:



Mn

Vl : حجم الدافع (Elution volume)

Vl = D x tr

D : التدفق (min /ml) Ma Mb (Flux)

tr: زمن استغراق العينة في العمود (retention time)

Vl الأوزان الجزيئية العالية:Ma

: الأوزان الجزيئية الواطئة Mb

لقياس متوسط الوزن الجزيئي العددي لبوليمر ما نعتمد على عينة ذات وزن جزيئي معروف (عينة قياسية) $\overline{M}n_s$ (standard sample) و يتم إذابتها في المذيب ثم حقنها في نفس ظروف العينة المراد معرفة وزنها الجزيئي و لتكن كمية الدافع اللزمة لخروجه هي Vs فمتوسط الوزن الجزيئي العددي للعينة يحسب كالتالي:

$$\overline{M}n = M n_s \times \frac{V_s}{V_l}$$

مثال:

ما هو الوزن الجزيئي لعينة من البولي فينايل الكحول حجم الدافع في GPC كان 25 mlو 12.5 ml عند مرور عينة قياسية متوسط وزنها الجزيئي يساوي106 2.3 غرام لكل مول.

الحل:

$$\overline{M}n = 2.310^6 \times \frac{25}{12.5} = 4.6106$$

5 -3. تعيين الأوزان الجزيئية باستعمال طريقة الضغط الاسموزي

يعتمد تعيين الوزن الجزيئي للبوليمر من قياسات الضغط الاسموزي الغشائي على تغير الضغط الاسموزي مع التركيز المولالي لمحلول البوليمر كما هو مبين في المعادلة التالية و التي تدعى بمعادلة فانت- هوف (Van't-Hoff) :

$$\frac{\pi}{C} = \frac{R \times T}{\overline{\overline{M}}n}$$

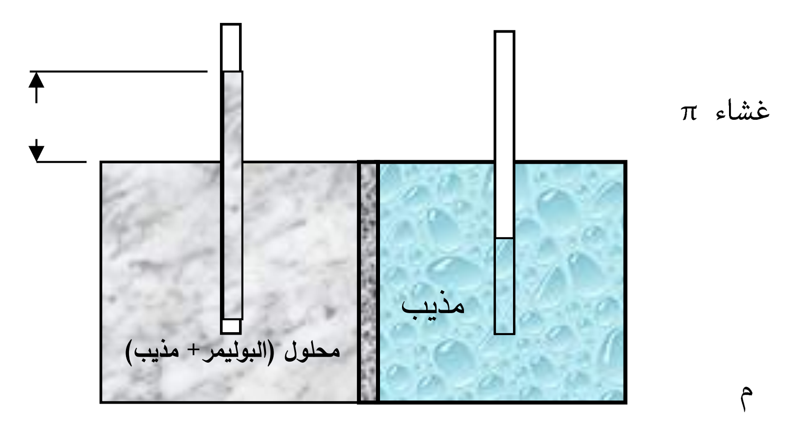
حيث أن:

π: تمثل الضغط الاسموزي.

C : التركيز المولالي للبوليمر في المحلول.

R : ثابت الغازات   T : درجة حرارة العمل

نموذج لجهاز قياس الضغط الاسموزي



الأغشية المستعملة في هذه التقنية هي مصنوعة من مادة بوليمرية يسمح من خلالها مرور المذيب دون جزيئات البوليمر المراد معرفة وزنه الجزيئي semipermeable (membrane) و لهذا السبب هده التقنية تكون مجدية فقط لقياس الأوزان الجزيئية العالية أي أكثر من 25000.

من بين الأغشية المستعملة في هذه الطريقة نذكر:

البولي فاينل الكحول ((Poly(vinyl alcohol)

البولي ايزوبيوتيرال ((Poly(isobutyral)

السيلوفان (Cellophane)

الأغشية البكتيرية (Bacterial membranes)

الأغشية الغروية (Collodian membranes)

من بين ظروف استعمال هذه الأغشية هي عدم تناظرها و يقصد بذلك عدم تجانس مستوى السائل على جانبي الغشاء و يعود ذلك إلى أسباب تتعلق بكيفية تحضير الأغشية.

و يتم تعيين الأوزان الجزيئية العددية من رسم العلاقة بين Cπ/ مع التركيز C . فعند التخفيف إلا نهائي $C = 0$ تكون Cπ/ مساوية K/Mn حيث أن k هو ثابت المعايرة.

4-5. تعيين معدل الاوزان الجزيئية للبوليمرات بطريقة تشتت الضوء

(Light scattering)

تتسم هذه الطريقة بسهولتها و عدم الحاجة إلى وقت طويل للقياسات, يمكن بواسطتها تعيين متوسط الوزن الجزيئي ألوزني المطلق و تعيين أبعاد الجزيئات البوليمرية مثل المسافة بين نهايتي السلسلة البولمرية و نصف قطر الكرة البولمرية و يمكن بواسطتها إيجاد معامل الانتشار للبوليمر (polydispersity index). يمكن كذلك بواسطتها إيجاد أوزان جزيئية تتراوح بين 103 لغاية بضعة ملايين و بدقة مقبولة. ......

مشاكل هده الطريقة تكمن في نظافة المحلول البوليمري الذي يجب أن يكون خاليا تماما من الشوائب لان اصغر درة غبار تكون اكبر من آية جزيئه بوليمر لذلك يجب استخدام معدات خاصة لترشيح المحاليل و تنقيتها من آية دقائق عالقة. من ناحية أخرى يجب أن يكون هناك اختلاف ملموس بين معامل انكسار المذيب و البوليمر المذاب و أن هدا الاختلاف هو الذي يحدد إلى أي مدى من الوزن الجزيئي الواطئ يمكن تعيينه بهده الطريقة فكلما ازداد الاختلاف كلما أمكن تعيين وزن جزيء اوطاء.

المبداء Principe :

إن قياس الوزن الجزيئي بواسطة تشتت الضوء يعتمد على تشتت جزء من الضوء الساقط على محلول البوليمر أثناء اختراقه للمحلول و يعود سبب تشتت الضوء إلى عدم تجانس محلول البوليمر بسبب الحركة الحرارية لجزيئات البوليمر في المحلول. عليه, فيكون هناك باستمرار تغير في الكثافة الموقعية أو التركيز ألموقعي للمحلول مما يؤدي إلى تغير معامل الانكسار و الذي يؤدي بالنتيجة إلى تشتت الضوء. لقد طورت نظرية خاصة بتشتت الضوء لمحاليل البوليمرات من قبل دباي (Debye)لا يسع المجال في هدا المقرر إلى التطرق إلى تفاصيل و اشتقاقات هده النظرية.

و باختصار شديد يمكن أن نكتب العلاقة التي تؤدي إلى قياس متوسط الأوزان الجزيئية كالتالي:

$$\frac{H_c}{R_{90}} = \frac{1}{\overline{Mw}} + 2\frac{A_2}{R \times T}C$$

حيث أن:

$$H_c = \frac{2\pi^2 \times n_0^2 (dn/dc)^2}{N_A \times \lambda^4}$$

Hc : هو ثابت التناسب يعتمد على تغير معامل الانكسار n مع التركيز C.

n و n0 هما على التوالي معامل الانكسار للمذيب و المحلول البوليمري

dn/dc : التغير في معامل الانكسار للمحلول بالنسبة للتغير في التركيز.

NA: عدد افوكادرو (Avogadro)

λ: طول موجة الضوء

R90: تغير شدة تشتت الضوء عند زاوية 90 درجة المعروفة باسم نسبة رايلي (Rayleight ratio)

A2: معامل فيريل يعتمد على التفاعلات البينية الموجودة بين البوليمر وجزيئات المذيب.

فعند التراكيز المخففة نرسم العلاقة بين Hc/R90 و التركيز C فنصل على خط مستقيم مقطعه الصادي يمثل مقلوب الوزن الجزيئي Mw.

5-5. تعيين متوسط الأوزان الجزيئية بتعديل المجاميع الوظيفية في نهاية السلسلة البوليمرية:

هذه الطريقة تكون فعالة فقط في حالة الأوزان الجزيئية الواطئة ويتم هذا بعدة طرق حسب نوع المجموعة الوظيفية.

إذا كانت هذه المجاميع حوامض أو قواعد فتعدل بالقواعدأو بالحوامض فعدد مولات القاعدة أو الحامض ألازم لتعديل هذه المجاميع في العينة يكون مساويا لعدد مولات السلاسل الموجودة فيها وبقسمة كمية العينة على عدد السلاسل نحصل على الوزن الجزيئي للبوليمر.

نستطيع كذلك أن نعين الوزن الجزيئي للبوليمرات باستعمال RMN و ذلك بتحديد مساحة البيك المناسب لأحد البروتونات أو لأحد الكربون المكون للمجموعة الوظيفية في نهاية السلسلة و المختلفة بالنسبة لوحدات المونمرية المكونة للسلسلة. بقسمته مع ما يمثله من مساحة احد البروتونات أو احد الكربونات في الوحدة المونمرية و الناتج يساوي عدد المونمرات المكونة لكل سلسلة بولمرية. فضرب هذا العدد في الوزن الجزيئي للمونمر يؤدي إلى متوسط الوزن الجزيئي للبوليمر.

البوليمرات:-

وهي جزيئات كبيرة اصلها لاتيني متكون من مقطعين هما poly (متعدد) و mer (وحدة) الوحدة البنائية للبوليمر (الجزيئة الكبيرة) تسمى monomer . فمثلاً الكلوكوز هو الوحدة البنائية للسيلسلوز ولكن يترتب السيلليلوز بترتيب اخر نحصل كلايكوجين او نشأ.

للبوليمرات أهمية يومية وليست صناعية فقط فهي تدخل في حياتنا اليومية لكونها تكون الجزء الاساسي من البروتينات والنشويات و RNA , DNA.

يعتمد الوزن الجزيئي للبوليمرات على عدد الوحدات المكونة لذلك البوليمر ويرمز لها ب (n) كذلك يرمز لها (DP) معناها Degree of polymerization أي درجة البلمرة :- بذلك يصبح الوزن الجزيئي يساوي عدد الوحدات X الوزن الجزيئي للوحدة الواحدة.

$$m.wt\ of\ polymer = m.wt\ of\ monomer \times n$$

$$= m.wt\ of\ monomer \times DP$$

لم تكن البوليمرات معروفة قبل عام 1880م. تم تصنيفها من قبل العالمان راوت وفاندهوف بعد اجراء تجاربهم على المطاط الطبيعي وجدوا ان الوزن الجزيئي للمطاط 40000-10000.

عام 1900 ظهرت الاجهزة وتطور العلم وصنفت بأنها مواد غروية.

عام 1928 استطاع العالمان مارك ومايد ايجاد التركيب الفراغي للمطاط الطبيعي.

عام 1930 اكتشف الباحث كاروتيس النايلون من تفاعلات بسيطة.

عام 1931 تم تصنيع البولي استر

عام 1937 تم اكتشاف البولي اثيلين.

عام 1938 تم صناعة التفلون (Tetra fluoro ethylene) هو مادة بيضاء لاتذوب في الماء والمذيبات.

تسمية البوليمرات:-

لا تختلف تسمية البوليمرات من حيث المبدأ عن تسمية المركبات العضوية واللاعضوية الا بفارق بسيط هو وضع كلمة متعدد (poly) قبل اسم الموثمر في حالة البوليمرات المنفردة وكلمة متعدد مشترك (co-poly) في حالة البوليمرات المشتركة.

لا تتاثر هذه القاعدة اذا استخدمت التسمية العامة حسب مصدر المونمروحسب نظام IUPAC فمثلاً يسمى المركب ستايرين

Poly-(1-phenyl ethylene)

كذلك توجد تسميات تجارية لا تحكمها قاعدة فمثلاً يوجد للبولي اثيلين اثناعشر اسماً تجارياً منها.

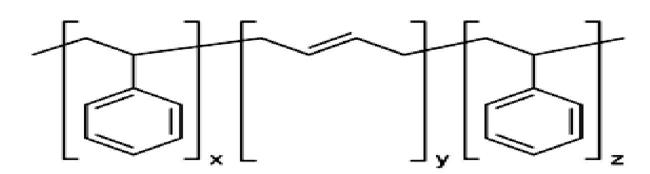
Althon > doped

Marlex> phillips

Dylan > Aramco

كذلك البوليمر المتكون من مونمرين مثل الستايرين والبيوتادايين يسمى.

Poly-(styrene-co-butadiene)



أذا كان المركب من ثلاث وحدات مختلفة مثل الستايرين, بيوتادايين, واكريلو نترايل فيسمى Poly-(styrene-co-Butadiene-co-Acrylonitril)

أذا كان البوليمر من وحدتين متناوبتين تكون التسمية.

Poly-(ethylene-Alt-carbon monoxide)

$$-\overset{H_2}{C}-\overset{H_2}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-\overset{H_2}{C}-\overset{H_2}{C}-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-$$

تصنيف البوليمرات:-

تصنف البوليمرات بعد الاخذ بنظر الاعتبار مصادرها, هيكلها البلوري والبنائي وكذلك تركيب الجزيئية العملاقة.

وأشهر اصناف البوليمرات يعتمد على:-

أ- من حيث المصادر:-

تقسم الى قسمين هما:-

1-بوليمرات طبيعية Natural polymer :-

مصدرها يكون نباتي كالسيلليوز والاصماغ والحرير الطبيعي و المطاط ومنها ذو مصدر حيواني كالصوف والجلود والشعر.

2-بوليمرات مصنعة Synthesis polymer:-

أصبحت كثيرة ومتنوعة مثل poly styrene, poly propylene, poly vinyl chloride

ب - من حيث الهيكل البنائي للجزيئة :-

تقسم الى ثلاثة اقسام:-

1-بوليمرات Liner p

في هذا النوع monome) بعضها ببعض وبصورة مستمرة بحيث لا يؤدي ذلك الى تكوين فروع جانبية بالسلسلة وأهم هذه المركبات هو متعدد الاثيلين عالي الكثافة [High density poly ethylene] (HDPE) ويكون متبلور.

2-البوليمرات المتفرعة:- Branched polymers

في هذا النوع يكون ارتباط الوحدات البنائية بعضها ببعض مكوناً فروع جانبية في السلسلة البوليمرية منها:

polystyrene , polyvinyl chloride

Cata1yst

styrene Polystyrene (Styrofoam)

Cata1yst

Viny1 chloride Polyviny1 chloride (PYC)

Cata1yst

Methy1 methacrylate (MMA) PMMA (Plexiglas, Lucite)

3-البوليمرات المتشابكة :- Cross linked polymer

في هذا النوع ترتبط سلاسل بوليمرية بعضها ببعض بسلاسل جانبية صغيرة مؤلفة من وحدات من نوع البوليمر او تكون غريبة عنه.

Poly (Benzimidazole-co-aniline) (PBIANI)

ج-من حيث تركيب الجزيئة:-

وتصنف الى قسمين:-

1-بوليمرات متجانسة :- Homo polymer

في هذا النوع تتالف جزيئة البوليمر من وحدات بنائية متكاملة وتكون جميعها من نفس الوحدة مثال عليها البولي اثيلين

$$\left(\begin{matrix} & H & & H & \\ & | & & | & \\ - & C & - & C & - \\ & | & & | & \\ & H & & H & \end{matrix}\right)_n$$

2-البوليمرات المركبة:- Co-polymer

في هذه الحالة تحتوي الجزيئة الواحدة من البوليمر على وحدات بنائية مختلفة مثل Poly-(styrene-co-butadiene)

د- التصنيف التقني (المقاومة الحرارية):-

تصنف البوليمرات على حسب تحملها الحراري الى انواع مختلفة. لأجل هذا التصنيف تحدد بعض الدرجات الحرارية مثل درجة حرارة الانتقال الزجاجي (Tg) Glass transition temp. :- وتعرف بانها الدرجة الحرارية التي يتحول فيها البوليمر من الحالة الصلبة الى الحالة اللينة.

كذلك Fluid Temp (Tf):- وتمثل درجة السيولة وتعرف على انها الدرجة الحرارية التي يتحول فيها الصلب او المرن الى الحالة السائلة.

كذلك Tm)melting temp):- تسمى درجة الانصهار البلوري وهي الدرجة الحرارية التي تختفي عندها اخر التراكيب البلورية.